

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur-Ingénieur.

INTERACTIONS ELECTROSTATIQUES ET DEPLACEMENT
DES BANDES $n \rightarrow \pi^*$ DES IONS NO_2^- ET NO_3^- EN SOLUTION

par

Nicole ARNAL

Ingénieur E.N.S.C.M.

Soutenue le Juin 1967 devant la Commission d'Examen.

Jury : MM.	J. SALVINIEN	Président
	M. MAURIN	} Assesseurs
	P. VIALLET	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547409_0119

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTÉ DES SCIENCES

T H È S E

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur-Ingénieur.

INTERACTIONS ELECTROSTATIQUES ET DEPLACEMENT
DES BANDES $n \rightarrow \pi^*$ DES IONS NO_2^- ET NO_3^- EN SOLUTION

par

Nicole ARNAL

Ingénieur E.N.S.C.M.

Soutenue le Juin 1967 devant la Commission d'Examen.

Jury : MM.	J. SALVINIEN	Président
	M. MAURIN	} Assesseurs
	P. VIALLET	

000 001 002 003 004 005 006 007 008 009 010 011 012 013

001 002 003 004 005 006 007 008 009 010

<i>Doyen</i>	: A. CASADEVALL	
<i>Assesseurs</i>	: C. SAUVAGE	- P. DUMONTET
<i>Doyen Honoraire</i>	: P. MATHIAS	
<i>Professeurs Honoraires</i> :	R. JACQUES	J. SOULA
	M. CASTERAS	G. DENIZOT
	E. CARRIERE	J. GRANIER
	E. TURRIERE	C. BOUHET

Professeurs Titulaires :

M.	M.	MOUSSERON		Chimie Organique
M.	L.	EMBERGER		Botanique
M.	J.P.	ROIG		Physique
M.	P.	CHATELAIN		Minéralogie et Cristallographie
Mlle O.		TUZET		Zoologie
Mlle G.		CAUQUIL		Chimie Organique
M.	G.	COUCHET		Mécanique Supérieure
M.	J.	SALVINIEN		Chimie Physique
Mlle A.M.		VERGNOUX		Physique
M.	J.	AVIAS		Géologie
M.	P.	VIELES		Chimie
M.	J.	RABINOVITCH		Physique (C.S.U. P.)
M.	E.	KAHANE		Chimie Biologique

M.	J.J.	MOREAU		Mécanique Rationnelle
M.	B.	CHARLES		Mathématiques Pures
M.	J.	MOTTE		Biologie Végétale
M.	R.	JOUTY		Physique
M.	P.	DUMONTET		Physique
M.	R.	LEGENDRE		Zoologie
M.	I.	ASSENMACHER		Physiologie Animale
M.	A.	CASADEVALL		Chimie Organique
M.	B.	PISTOULET		Physique
M.	Ch.	ROUMIEU		Analyse Supérieure
M.	J.	ROBIN		Physique
M.	A.	POTIER		Chimie Minérale
M.	R.	LAFONT		Physique
M.	R.	JACQUIER		Chimie
M.	J.	FALGUEIRETTES		Minéralogie
M.	J.	REGNIER		Chimie
Mme	J.	CHARLES		Mathématiques
M.	P.	CAILLON		Physique
M.	J.	ROUZAUD		Chimie
M.	Ch.	SAUVAGE		Botanique
M.	H.	CHRISTOL		Chimie (E.N.S.I.)
M.	A.	MARTINEAU		Mathématiques
Mme	G.	VERNET		Biologie Animale
M.	L.	CECCHI		Physique

Professeurs sans Chaire :

Mme	M.L.	De POUQUES		Botanique (C.S.U. P.)
M.	P.	MURAOUR		Géophysique appliquée
Mme	M.	LAFON		Mathématiques
M.	M.	MATTAUER		Géologie
M.	G.	TOURNE		Chimie
M.	L.	EUZET		Zoologie (C.S.U. P.)

M.	J.	REMY		Géologie
M.	H.	ANDRILLAT		Astronomie
M.	P.	DEMANCEON		Géologie
M.	A.	BONNET		Botanique
M.	M.	SAVELLI		Physique
M.	G.	DELOUPY		Physique
Mme	S.	ROBIN		Physique
M.	L.	GRAMBAST		Botanique
M.	J.P.	LAFON		Mathématiques
Mme	Ch.	DUBOUL-RAZAVET		Géologie (C.S.U. P.)
M.	E.	GROUBERT		Physique
Mme	H.	GUASTALLA		Biologie physico-chimique

Maîtres de Conférences :

M.	G.	LAMATY		Chimie
M.	R.	GAUFRES		Chimie
M.	F.	PROUST		Géologie
M.	A.	BASSOMPIERE		Physique
M.	R.	MARTY		Psycho-Physiologie
M.	M.	MAURIN		Chimie
M.	J.J.	SOULIER		Chimie (C.S.U. P.)
M.	J.	PARIS		Zoologie
Mlle	A.	BAILLETTE		Mathématiques (C.S.U. P.)
M.	P.	MOLINO		Mathématiques
M.	N.	ROBY		Mathématiques (C.S.U. P.)
Mme		PARIS-PIREYRE		Physiologie Végétale
M.	G.	BOUGNOT		Physique
M.	Y.	GUITTON		Physiologie Végétale (C.S.U. P.)
M.	F.	BOMBRE		Physique
M.	C.	PUISSEUR		Biologie Animale (C.S.U. P.)
M.	P.	VIALLET		Chimie (C.S.U. P.)
M.	L.	THALER		Géologie
	N.			Mathématiques (M. BOUX)

Chargés d'Enseignement :

M.	M.	LEFRANC		Mathématiques
M.	A.	STURER		Mathématiques
M.	J.	LEGRAND		Physiologie Animale

A TOUS LES MIENS

A MON MAITRE

Monsieur Jean SALVINIEN

Professeur à la Faculté des Sciences
de Montpellier

A Monsieur Pierre VIALLET

Maître de Conférences
au C. S. U. de Perpignan

A Monsieur Maurice MAURIN

Maître de Conférences
à la Faculté des Sciences de Montpellier

AVANT - P R O P O S



Ces recherches ont été effectuées dans le Laboratoire de Monsieur le Professeur SALVINIEN. Je tiens à lui exprimer ma gratitude pour son enseignement et ses conseils toujours dispensés avec bienveillance.

Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma très respectueuse et très profonde reconnaissance.

Monsieur le Professeur VIALLET m'a patiemment guidée dans la réalisation et la rédaction de ce travail et m'a fait bénéficier de ses nombreuses connaissances théoriques et pratiques. Je l'en remercie bien sincèrement.

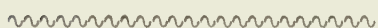
Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur MAURIN, qui a aimablement accepté de juger cette thèse et a guidé la réalisation du second sujet.

Je remercie amicalement mes Camarades de Laboratoire qui ont rendu agréable l'exécution de ce travail, et tous ceux qui en ont facilité la réalisation, notamment les Techniciens du Laboratoire.

Ma reconnaissance va, enfin, au Centre National de la Recherche Scientifique qui m'a donné les moyens de réaliser cette thèse.

N. A.

I N T R O D U C T I O N



Dans le domaine du proche ultra-violet, les ions nitrate et nitrite présentent, en solution et à l'état solide, deux bandes d'absorption nettes. L'une d'elles, située aux environs de 2200 Å, très intense, est considérée pour de multiples raisons comme une transition permise du type $\pi \rightarrow \pi^*$. L'autre, située vers 3000 Å pour les nitrates et 3500 Å pour les nitrites, présente une intensité beaucoup plus faible qui conduit à l'associer à la transition interdite $n \rightarrow \pi^*$. Certains auteurs (1) y verraient plutôt une transition $n \rightarrow \sigma^*$. Nos résultats expérimentaux ne nous permettent pas de trancher la question car ils peuvent s'interpréter aussi bien par l'une ou l'autre de ces hypothèses.

Plusieurs théories ont été élaborées sur les transitions électroniques des ions (2-3). D'autres travaux ont permis de relier la position des diverses bandes d'absorption aux propriétés de l'ion absorbant en solution (4-5-6).

Nous avons entrepris l'étude des ions nitrite et nitrate pour vérifier ces théories. Comme nous l'avons vu, les ions étudiés présentent des bandes d'absorption nettes dans le proche ultra-violet,

par conséquent dans un domaine spectral facile à atteindre. Ces bandes sont suffisamment intenses. En outre, elles sont situées dans deux domaines de longueurs d'onde assez éloignés l'un de l'autre pour que l'on puisse considérer qu'elles n'interfèrent pas.

Comme nous étudions les solutions de nitrates et nitrites dans l'eau et dans d'autres solvants, surtout des alcools aliphatiques, nous avons choisi des anions formant des sels solubles dans ces divers solvants. Pour cela, les nitrates surtout sont intéressants car ils cristallisent avec un grand nombre de cations, formant ainsi des sels anhydres très solubles dans l'eau et assez solubles dans les alcools. Les deux bandes d'absorption de l'ion nitrite aussi bien que de l'ion nitrate ont des intensités très différentes. La bande $n \rightarrow \pi^*$ n'étant pas très intense, rend possible l'étude de solutions très concentrées. Ceci nous a permis de tenter de faire la liaison entre les solutions aqueuses concentrées et les sels à l'état cristallin ou fondu. Par contre, nous n'avons pas pu comparer les résultats obtenus sur des solutions à ceux qui seraient observés à l'état gazeux car les sels sont décomposés avant d'atteindre la température d'ébullition.

Dans le travail que nous présentons ici, nous avons étudié le déplacement des bandes de transition $n \rightarrow \pi^*$ (ou $n \rightarrow \sigma^*$) des ions nitrite et nitrate en solution. Ce déplacement se produit lorsque nous modifions le milieu entourant l'ion absorbant considéré. Nous avons constaté en effet que le solvant de l'ion, la température de la solution, les cations opposés à l'anion, la concentration des solutions, pouvaient exercer une influence sur les bandes d'absorption $n \rightarrow \pi^*$. A partir de ces résultats expérimentaux, nous avons essayé d'interpréter le déplacement des bandes d'absorption par les théories citées au début de cette introduction.

Dans une première partie, nous avons défini les principaux éléments et rappelé les termes de vocabulaire dont nous aurons besoin par la suite. Nous avons ensuite précisé les états électroniques successifs que pouvaient prendre les nitrates et les nitrites et leur

structure dans certains de ces états.

La seconde partie essaie d'expliquer comment un accroissement d'énergie d'interaction électrostatique peut affecter la transition considérée. La variation de l'énergie d'interaction électrostatique est successivement provoquée par la modification de la polarité du solvant, la nature et le nombre de particules chargées introduites et la température. On en déduit que ces perturbations externes peuvent stabiliser l'état fondamental.

Dans la troisième partie, nous avons suivi l'évolution de l'énergie électronique de transition en fonction de l'énergie électrostatique. Nous avons essayé d'étudier comment les liaisons hydrogène pouvaient intervenir dans les systèmes qui nous intéressent. Nous obtenons des résultats particulièrement simples puisque l'énergie électronique est à peu près fonction linéaire de l'énergie électrostatique dans les cas envisagés.

PREMIERE PARTIE

LES TRANSITIONS $n \rightarrow \pi^*$ DANS LES NITRITES ET LES NITRATES



A - RAPPEL sur les ORBITALES MOLECULAIRES -

Dans ce qui suit, nous supposerons que l'on peut considérer le nuage électronique moléculaire comme étant constitué par un ensemble d'orbitales plus ou moins localisées suivant leur nature autour de certains atomes.

Ces orbitales, correspondant à des états énergétiques différents du système, sont obtenues par la méthode de combinaison linéaire des orbitales atomiques. Par ce procédé, on obtient cinq types d'orbitales moléculaires, à savoir :

- orbitales π liante et π^* antiliante
- orbitales σ liante et σ^* antiliante
- orbitales n non liantes.

1/ Orbitales n :

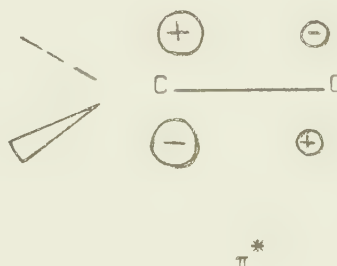
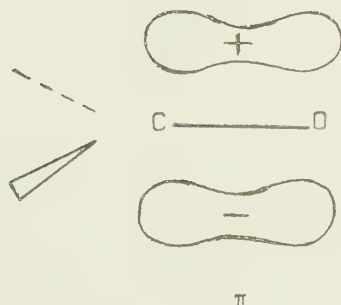
La combinaison linéaire des orbitales atomiques a pour but de rendre compte des liaisons chimiques et en particulier des liaisons covalentes. Lorsqu'un atome possède une (dans le cas de l'azote) ou plu-

sieurs (cas de l'oxygène) orbitales atomiques contenant deux électrons (doublet ou paire libre), on admet en première approximation que cette orbitale n'intervient pas dans les liaisons chimiques : elle constitue ce que l'on appelle une orbitale non liante. Dans ce cas, l'énergie de l'orbitale est sensiblement égale à celle qu'elle possède lorsque l'atome est supposé isolé. Cependant, suivant le type d'hybridation et suivant le mode de liaison de l'atome possédant la paire libre, cette paire libre peut être éventuellement engagée dans une liaison.

2/ Orbitales π et π^* :

Les orbitales π et π^* sont délocalisées sur deux ou plus de deux noyaux. Dans le cas le plus simple, elles résultent de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques p perpendiculaires à la direction de la liaison. Elles sont caractérisées par l'existence d'un plan d'antisymétrie passant par les noyaux (plan moléculaire). A chaque orbitale π correspond une orbitale π^* qui possède un plan nodal situé entre les noyaux directement liés. Dans le plan nodal, la densité de probabilité de présence de l'électron est nulle. Le niveau énergétique de l'orbitale π^* est supérieur à celui de l'orbitale π associée.

Exemple : $>C=O$



3/ Orbitales σ et σ^* :

Ce sont les orbitales résultant de la combinaison linéaire de deux orbitales atomiques s ou d'une orbitale s et d'une orbitale p. L'axe de liaison est un axe de symétrie.

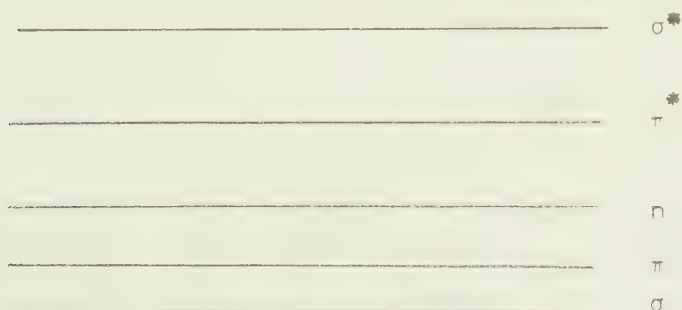
L'orbitale σ correspond à la plus grande stabilisation possible à partir de deux orbitales atomiques. Par symétrie, l'orbitale σ^* correspond à l'énergie maximale du système :



4/ Configurations électroniques :

A l'état fondamental ou état de plus faible énergie, les électrons occupent les orbitales de plus faible énergie. Chaque orbitale contient au maximum deux électrons.

Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires.

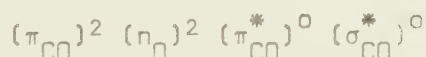


Dans un état excité, l'un des électrons figurant initialement sur une orbitale de faible énergie se trouve situé provisoirement sur une orbitale d'énergie trop élevée pour être occupée à l'état fondamental (une orbitale π^* ou σ^* par exemple). Ceci correspond à une variation d'énergie du système ΔE . Cette énergie peut être fournie par une radiation électromagnétique de fréquence telle que :

$$\Delta E = h\nu$$

Le domaine de fréquence des radiations électromagnétiques utilisées effectivement en spectroscopie appliquée à la chimie est assez restreint. C'est pourquoi il n'est pas nécessaire de tenir compte des électrons situés sur les orbitales de plus faible énergie (ou électrons du "cœur" de la molécule) mais seulement de ceux qui se trouvent sur les orbitales externes.

En première approximation, nous pourrions admettre que le passage d'un électron sur une orbitale antiliante ne perturbe pas les orbitales existantes et qu'un état excité est correctement représenté par un symbolisme dérivant de celui donné pour l'état fondamental par déplacement d'un électron. Pour caractériser un état excité, il faudra donc préciser l'orbitale d'origine de l'électron et l'orbitale sur laquelle il est situé. Dans une transition $n \rightarrow \pi^*$ par exemple un électron passe de l'état fondamental à l'état excité qui sera noté (n, π^*) . Par exemple, on peut écrire la configuration de l'état fondamental du formaldéhyde en négligeant les orbitales moléculaires de faible énergie :



A l'état excité, les divers types de transition et leur configuration sont :

<u>Etat excité</u>	<u>Transition</u>	<u>Configuration de l'état excité</u>
n, π^*	$n \rightarrow \pi^*$	$(\pi_{CO})^2 (n_O)^1 (\pi_{CO}^*)^1 (\sigma_{CO}^*)^0$
π, π^*	$\pi \rightarrow \pi^*$	$(\pi_{CO})^1 (n_O)^2 (\pi_{CO}^*)^1 (\sigma_{CO}^*)^0$
n, σ^*	$n \rightarrow \sigma^*$	$(\pi_{CO})^2 (n_O)^1 (\pi_{CO})^0 (\sigma_{CO}^*)^1$
π, σ^*	$\pi \rightarrow \sigma^*$	$(\pi_{CO})^1 (n_O)^2 (\pi_{CO})^0 (\sigma_{CO}^*)^1$

Il **faut** maintenant faire intervenir le spin des électrons.

A l'état fondamental les électrons de chaque orbitale sont appariés ; l'état de référence est un état singlet.

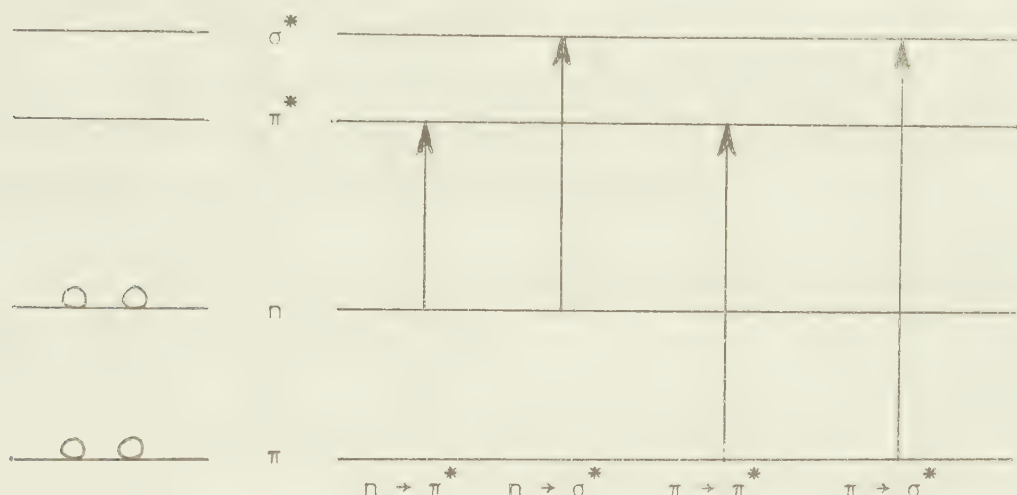
A l'état excité, les deux électrons initialement appariés ne sont plus sur la même orbitale. Le principe de PAULI ne s'applique plus et l'on a deux possibilités que l'on décrit de façon imagée en disant que les spins de ces électrons sont parallèles (pour des électrons non appariés) ou antiparallèles (pour des électrons appariés).

Dans le deuxième cas, le spin total est nul, l'état excité est un état singlet. Dans le premier cas, le spin total n'est pas nul, l'état excité est un état triplet. Il en résulte qu'il peut y avoir des états (n, π^*) et (π, π^*) singlet ou triplet.

Exemples :

<u>Etat excité</u>	<u>Configuration correspondante</u>
3 (n, π^*)	$(\pi_{CO} \uparrow \uparrow)^2 (n_O \uparrow)^1 (\pi_{CO}^* \uparrow)^1$
1 (n, π^*)	$(\pi_{CO} \uparrow \uparrow)^2 (n_O \uparrow)^1 (\pi_{CO}^* \downarrow)^1$
3 (π, π^*)	$(\pi_{CO} \uparrow)^1 (n_O \uparrow \uparrow)^2 (\pi_{CO}^* \uparrow)^1$
1 (π, π^*)	$(\pi_{CO} \uparrow)^1 (n_O \uparrow \uparrow)^2 (\pi_{CO}^* \downarrow)^1$

On peut donc schématiser ci-dessous une transition électro-
nique sous l'action d'une radiation électromagnétique.



B - INVENTAIRE des NOTIONS THEORIQUES UTILES -

Moments de transition :

L'onde électromagnétique peut être caractérisée par un vecteur électrique E et un vecteur magnétique M orthogonaux entre eux et avec la direction de propagation.

L'absorption de la lumière provient essentiellement, pour ce qui nous intéresse, de l'interaction entre le vecteur électrique et les électrons de la molécule. En effet, en mécanique classique, la force exercée par un champ électrique sur un électron est eE tandis que le champ magnétique H exerce sur ce même électron une force $\frac{e}{c} \vec{v} \times \vec{H}$, où v est la vitesse de l'électron. Or $\frac{v}{c} \ll 1$, donc le terme magnétique est petit.

En première approximation, on peut assimiler la perturbation exercée sur les électrons par la radiation électromagnétique à l'action du champ électrique E sur le moment dipolaire électrique de la molécule,

Le moment dipolaire R est égal au produit de la distance moyenne des centres de gravité des charges positives et négatives par la valeur numérique de ces charges.

Pour qu'une molécule, initialement dans un état $\Psi_m (E_m)$ puisse absorber une radiation de fréquence ν , les deux conditions suivantes doivent être réalisées simultanément.

1°) Il doit exister un état Ψ_n ayant une énergie plus élevée E_n telle que : $E_n - E_m = h\nu$.

2°) Le moment de transition :

$$R_{mn} = \langle \Psi_m | R | \Psi_n \rangle$$

doit être différent de zéro.

Le moment de transition caractérise la variation du moment dipolaire au cours de la transition. Lorsque ces deux conditions sont réalisées, la probabilité d'absorption est proportionnelle à $(R_{mn})^2$.

En pratique, deux transitions sont à envisager : l'émission spontanée et l'absorption stimulée.

Expérimentalement, l'intensité d'absorption prend la forme :

$$I_a = I_0 e^{-\epsilon c l}$$

où I_0 est l'intensité du champ de radiation, ϵ le coefficient d'extinction de la molécule à la fréquence ν , l l'épaisseur du corps absorbant traversé par la radiation et c la concentration des molécules à l'état Ψ_1 .

6 - INTENSITE des TRANSITIONS ELECTRONIQUES

Nous avons vu l'importance du moment de transition R . Il est parfois possible d'évaluer sans calcul la valeur de R . Ainsi, R est parfois nul en raison de la forme même des orbitales mises en jeu. De telles transitions sont dites "interdites" et ne se produisent qu'avec une très faible probabilité ou avec une probabilité réduite par rapport à celle pour lesquelles R est différent de zéro.

1/ Règles de sélection :

Les règles de sélection précisent les conditions pour lesquelles $R \neq 0$. En pratique, on utilisera des fonctions d'onde moléculaires incomplètes pour calculer R de sorte que les règles de sélection obtenues ne sont qu'approximatives.

2/ Conditions de symétrie :

Le moment de transition électronique R égal à :

$$\int \phi_2 \left(\sum_i \mathbf{r}_i \right) \phi_1 d\tau_e$$

peut s'annuler si les fonctions d'onde électroniques ϕ_1 et ϕ_2 ont des conditions de symétrie convenables.

L'état de symétrie du système est une symétrie complexe qui résulte du produit des symétries des fonctions orbitales à un électron, chacune intervenant dans le produit autant de fois qu'il y a d'électrons sur elle. Ainsi, le produit par elle-même d'une fonction symétrique ou antisymétrique, conduisant toujours à un produit symétrique, chaque orbitale à deux électrons conduit à un produit symétrique. L'opérateur R lui-même est un vecteur de composantes R_x , R_y , R_z , ayant les propriétés de symétrie qui vont aussi intervenir dans le résultat, c'est-à-dire l'état de symétrie de l'intégrale R .

L'intégrale R est toujours nulle si la fonction à intégrer est une fonction paire. En effet, pour une telle fonction, l'intégration de $+\infty$ à $-\infty$ donne toujours zéro.

Mais, R peut être différent de zéro pour d'autres raisons.

3/ Conditions de recouvrement :

L'examen de R_e (moment électronique de transition) montre que les propriétés de répartition dans l'espace des orbitales intéressées par la transition électronique ont aussi leur importance dans la détermination des intensités en dehors des considérations de symétrie.

Une transition est dite "interdite" par les conditions de recouvrement lorsque les deux orbitales ne possèdent pas simultanément des amplitudes positives ou négatives, suffisamment élevées dans la même région de l'espace. Ceci nous montre que les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ doivent être beaucoup plus intenses que les transitions $n \rightarrow \pi^*$. Dans le cas de ces dernières, en effet, interviennent deux orbitales s'étendant dans des directions différentes, pratiquement dans le plan nodal l'une de l'autre.

Le moment de transition peut dans ce cas se mettre sous la forme d'un produit d'intégrales dont l'une est :

$$\int \phi_{\pi^*} R \phi_n d\tau = 0$$

ϕ_{π^*} et ϕ_n sont des fonctions à un électron respectivement orthogonales et l'opérateur R peut affecter la symétrie de ces orbitales mais non leur recouvrement. Les orbitales π et π^* ont par contre dans certains domaines de l'espace des amplitudes simultanément importantes. La transition n'est donc plus interdite.

4/ Conditions de spin :

La nature des états de spin dans Ψ_1 et Ψ_2 est un facteur fondamental pour la grandeur de R . Si les spins restent appariés au cours de la transition, l'intégrale :

$$\int S_1 S_2 d\tau$$

est égale à 1. Dans le cas contraire, elle s'annule.

Cette règle de sélection est beaucoup plus rigoureuse que les précédentes. Cependant, on observe des transitions singlet-triplet pourtant interdites par la condition de spin. On peut supposer que la transition singlet-triplet est interdite en raison de l'orthogonalité des fonctions d'onde de spin. Il faut donc faire intervenir une perturbation interne ou externe pour modifier la nature des états singlet et triplet purs, les remplacer par des états hybrides ou mixtes entre lesquels une transition sera possible.

Le couplage spin-orbitale résulte des interactions magnétiques entre le mouvement orbital d'un électron et le moment magnétique de spin de l'électron. Le moment magnétique S de l'électron est parallèle à la direction du spin. L'énergie de l'électron correspondant à la fonction de spin est liée à la projection sur l'axe de spin du moment cinétique orbital L . Il en résulte que l'énergie de la molécule dépend de l'orientation relative du spin **et** du moment cinétique orbital de chaque électron.

Le couplage spin-orbitale est plus important lorsque l'électron est sur une orbitale qui a une grande probabilité d'être située près du noyau, surtout si ce noyau a un numéro atomique élevé,

II - PRINCIPE DE FRANCK - CONDON -

Ce principe peut s'énoncer :

"Les transitions électroniques sont si rapides (10^{-15} s) par rapport au mouvement des noyaux (10^{-12} s) que, aussitôt après la transition, les noyaux ont sensiblement les mêmes positions relatives et les mêmes vitesses que celles qu'ils avaient avant la transition."

Une conséquence de ce principe est que la transition la plus probable entre des niveaux électroniques et vibrationnels différents sera celle pour laquelle les moments et les positions des noyaux seront modifiés le moins possible. Sous une autre forme, cela signifie qu'il est difficile de convertir rapidement de l'énergie électronique en énergie vibratoire.

1/ L'oscillateur harmonique :

Lorsque l'énergie d'une molécule XY reste faible devant l'énergie de dissociation, on peut assimiler sans trop d'erreur le mouvement des noyaux à un mouvement d'oscillation harmonique.

L'énergie potentielle est alors donnée en fonction de la distance internucléaire par la relation :

$$E_p = \frac{1}{2} k (r - r_e)^2$$

r_e étant la distance entre les noyaux à l'équilibre. La représentation graphique est évidemment une parabole (Fig. 1).

Les solutions correspondantes de l'équation de **SCHRODINGER** sont :

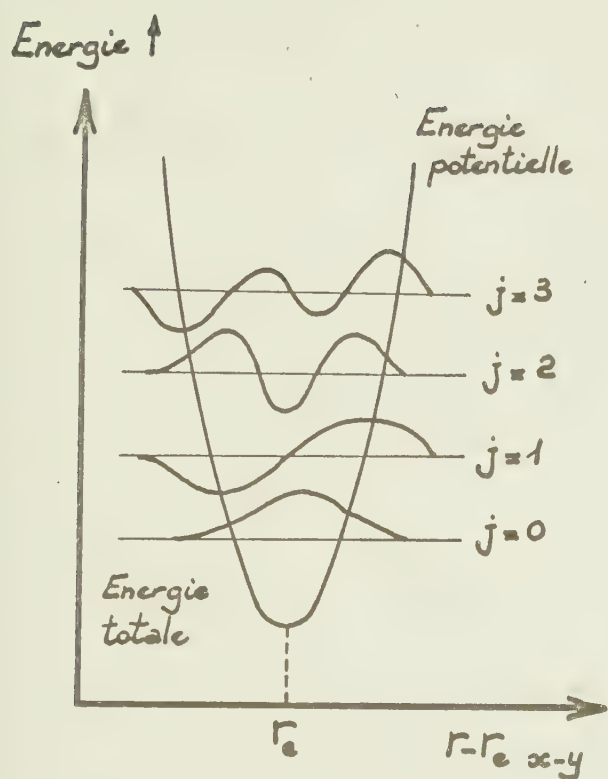


Figure 1

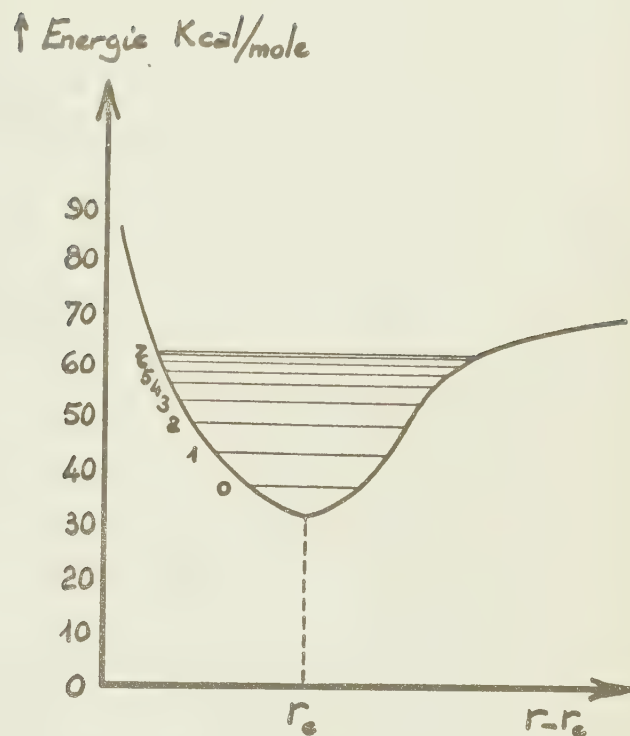
Oscillateur harmonique

Figure 2

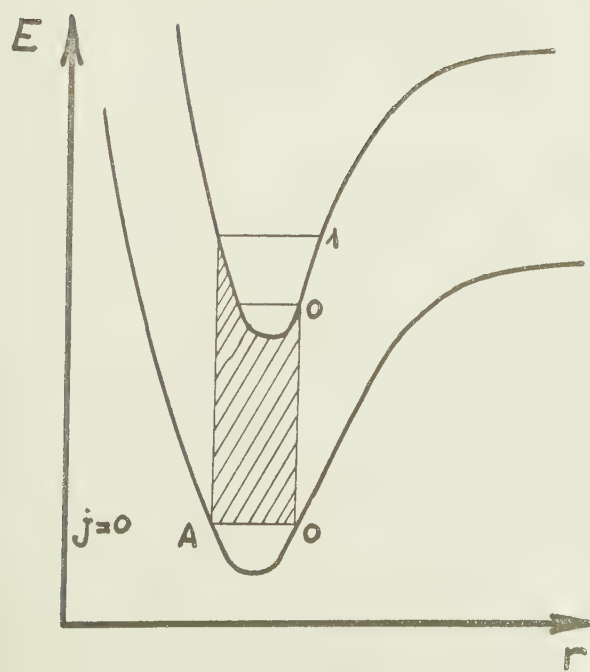
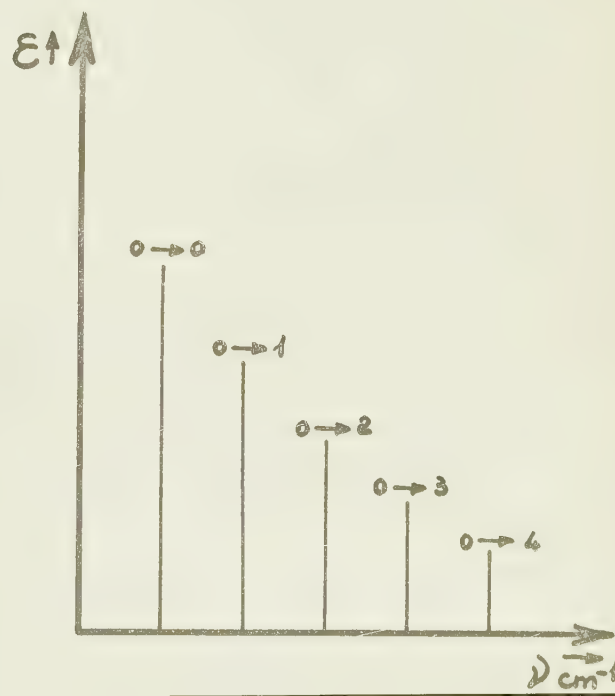
Oscillateur anharmonique

Figure 3



$$E_j = h \nu \left(j + \frac{1}{2} \right)$$

avec $j = (0, 1, 2, 3, \dots)$; ν étant la fréquence de vibration de l'oscillateur classique.

Les conséquences fondamentales sont :

a - La molécule vibrante ne peut avoir que les énergies données par l'équation :

$$E_j = h \nu \left(j + \frac{1}{2} \right)$$

b - L'énergie pour $j = 0$ n'est pas nulle.

c - Les niveaux énergétiques de vibration sont régulièrement espacés au dessus du niveau $j = 0$ en prenant $h \nu$ comme unité.

d - La forme mathématique des fonctions d'onde X_j , solutions de l'équation de *SCHRODINGER*, sera utile pour déterminer les probabilités de transition.

Sur la figure 1, les points d'intersection entre les niveaux d'énergie et la parabole représentent les points de changement de direction lors du déplacement de l'oscillateur (en ces points, l'énergie cinétique est nulle).

Les fonctions d'onde X_j peuvent aussi être représentées sur ce diagramme. X_j s'annule j fois.

Pour $j = 0$, la probabilité de présence des noyaux est maximale pour $r = r_e$ (contradiction avec la mécanique classique). Lorsque j augmente, la probabilité de présence tend à devenir maximale aux points de vitesse nulle (ce qui est en accord avec la mécanique classique).

2/ L'oscillateur anharmonique :

En réalité, le schéma précédent n'est pas correct. La courbe d'énergie potentielle est mieux représentée par une courbe de MORSE. Dans une molécule biatomique X-Y, l'énergie potentielle croît en même temps que la distance internucléaire r en raison de l'affaiblissement de la liaison X-Y lorsque r est grand. L'énergie potentielle atteint une valeur limite lorsque les forces de rappel disparaissent et la liaison se brise. Ceci correspond à l'énergie de dissociation de la molécule et est représenté par l'asymptote. Si l'énergie du système correspond juste à l'asymptote, les atomes, très éloignés l'un de l'autre, auront une vitesse nulle.

Au dessus de l'asymptote, (Fig. 2), l'énergie cinétique des atomes (qui n'est pas quantifiée), augmente. De l'autre côté, le rapprochement des noyaux entraîne une croissance très rapide de l'énergie potentielle en raison de l'augmentation soudaine des répulsions avec la diminution de la distance internucléaire. Au voisinage de la position d'équilibre, la courbe est approximativement une parabole, courbe de potentiel de l'oscillateur harmonique.

Cette courbe porte tous les points pour lesquels l'énergie cinétique du système est nulle, c'est-à-dire que l'énergie vibratoire totale est égale à l'énergie potentielle (dans un système classique).

L'énergie totale du système est toujours égale à la somme de l'énergie cinétique et potentielle.

3/ Absorption :

Il est évident que pour représenter l'état excité (quel qu'il soit) il faut faire intervenir une nouvelle courbe de MORSE. Dans le cas le plus général, on peut considérer qu'il existe encore une liaison chimique, donc une attraction entre les atomes, due à l'existence d'un minimum d'énergie moins accusé.

En raison de la distribution électronique différente à l'état excité, on doit s'attendre à ce que la **distance** entre les noyaux, supposés au repos, soit différente de celle de l'état fondamental. En général, la distance des noyaux est légèrement supérieure à l'état excité car, dans ce cas, un électron se trouve sur une orbitale antiliante. L'état excité est moins **stable** que l'état fondamental, son énergie potentielle est donc plus élevée.

D'après le principe de *FRANCK - CONDON*, les noyaux n'ont pas le temps de changer de position au cours d'une transition électronique. La distance interatomique **ne varie** donc pas lors d'une telle transition.

Dans la figure 3, nous envisageons le cas où les distances entre les atomes sont sensiblement les mêmes à l'état fondamental et à l'état excité.

A la température ordinaire, la totalité des molécules se trouve à l'état fondamental au niveau $j = 0$.

D'après le principe de *FRANCK - CONDON*, seules sont permises les transitions qui peuvent être figurées dans le rectangle hachuré : ce sont les transitions $0 \rightarrow 0$ et $0 \rightarrow 1$. On voit que la variation des distances internucléaires est faible surtout pour la première. Les autres transitions doivent correspondre à une variation importante de la distance internucléaire ou de la vitesse des noyaux.

Leur probabilité est faible d'où l'allure du spectre d'absorption.

Considérons maintenant un second exemple (Fig. 4) où la distance internucléaire est plus grande à l'état excité qu'elle ne l'était à l'état fondamental.

Ici encore, les transitions les plus probables sont celles qui correspondent à la plus faible variation de la distance internucléaire, à partir de $j = 0$ dans l'état fondamental : ce sont ici les transitions $0 \rightarrow 2$ et $0 \rightarrow 3$. Remarquons que la plus petite fréquence correspond à la transition $0 \rightarrow 0$.

Enfin, il peut se produire le cas de la figure 5. Lors de la transition la plus probable, les atomes se mettent à vibrer mais il n'y a plus de force de rappel et il y a dissociation (l'énergie est supérieure à celle qui correspond à l'asymptote).

I - ETAT FONDAMENTAL ET ETAT EXCITE DES NITRITES ET NITRATES -

A l'état fondamental, l'ion nitrite a la symétrie C_{2v} . Au moyen des Rayons X, on a pu déterminer l'angle de liaison O-N-O, 116° et la distance N-O $1,23 \text{ \AA}$.

A partir des orbitales atomiques des atomes d'oxygène et de l'atome d'azote, on construit les orbitales moléculaires de l'ion nitrite. On considère un squelette σ où les deux atomes d'oxygène et l'atome d'azote sont hybridés en sp^2 . On fait intervenir quatorze électrons dont dix dans des doublets non engagés.

Il reste à placer quatre électrons sur des orbitales moléculaires formées à partir des trois orbitales p_z restantes. On cherche à constituer des orbitales à trois centres. Sur chaque orbitale ainsi calculée, on pourra placer au maximum deux électrons. On forme

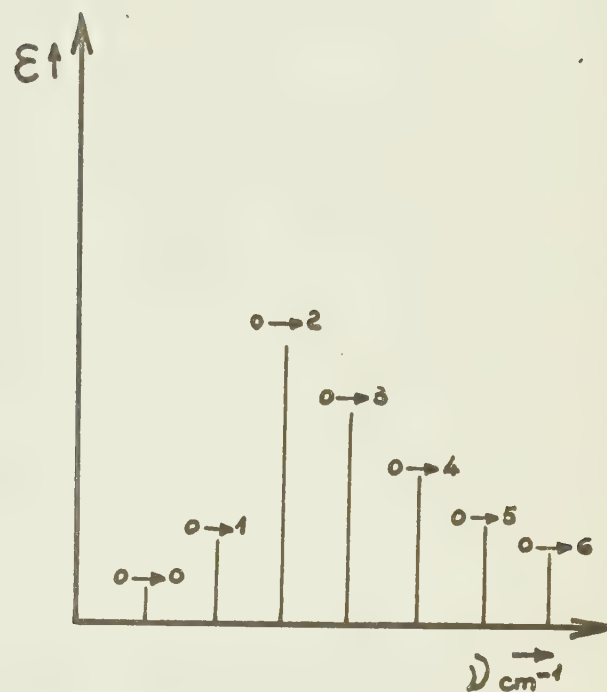
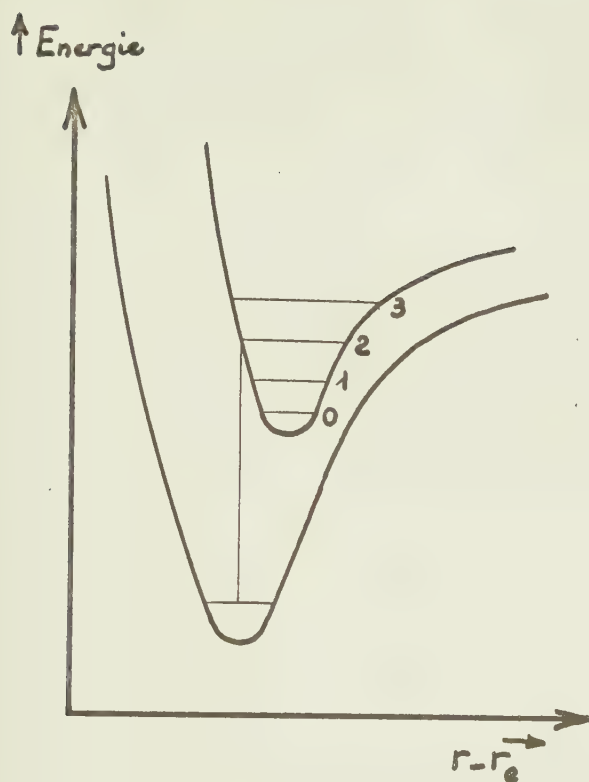
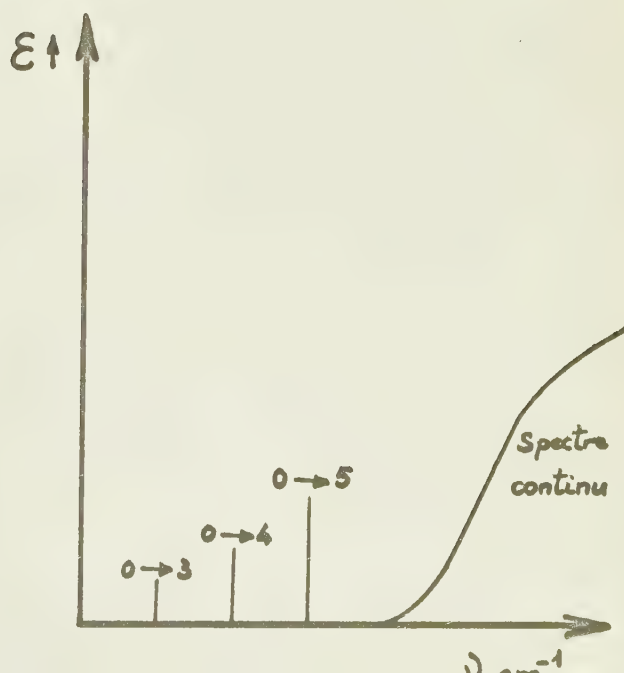
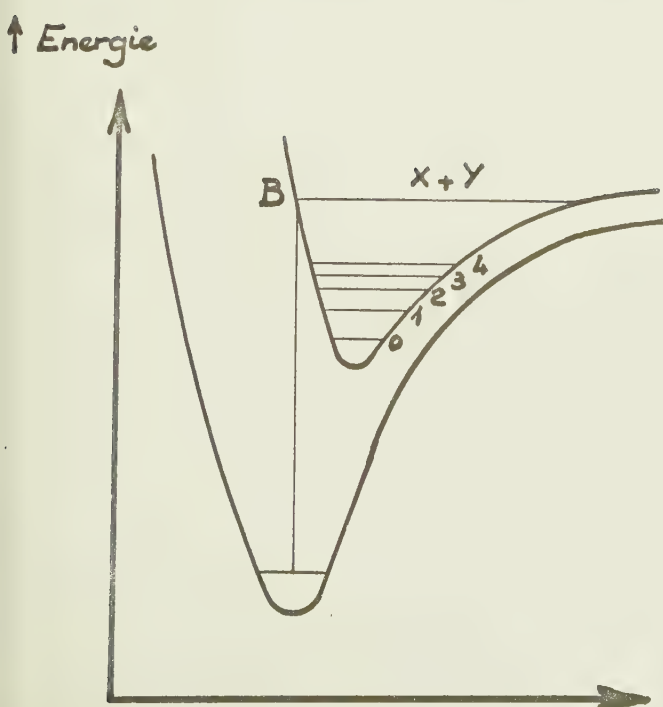


Figure 4



par ce procédé trois orbitales à trois centres dont deux seulement sont occupées et la troisième est vide et ne sera peuplée qu'à l'état excité qui fait intervenir une énergie supérieure (Fig. 6).

On calcule ces orbitales et les énergies correspondantes. On les remplit en commençant par l'orbitale d'énergie la plus basse. Le calcul montre que les orbitales sont les suivantes, les deux premières étant seules utilisées à l'état fondamental :

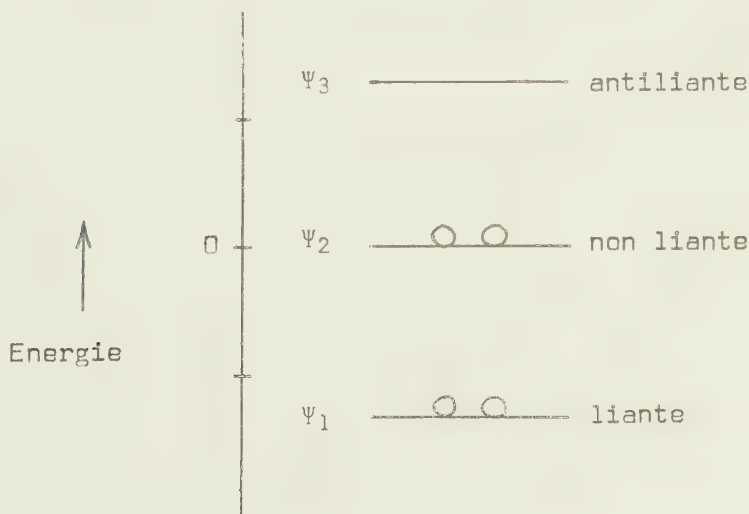
$$\psi_1 = a (\psi_{O1} + \psi_{O2} + \lambda \psi_N) \quad \text{Liante}$$

$$\psi_2 = b (\psi_{O1} - \psi_{O2}) \quad \text{Non liante}$$

$$\psi_3 = c (\psi_{O1} - \psi_N - \psi_{O2}) \quad \text{Antiliante inoccupée}$$

a , b , c , sont des coefficients déterminés lors de la normalisation des fonctions.

λ ($\lambda < 1$) rend compte du fait que l'oxygène est plus électronégatif que l'azote et que la concentration du nuage électronique est plus forte sur les deux oxygènes que sur l'azote.



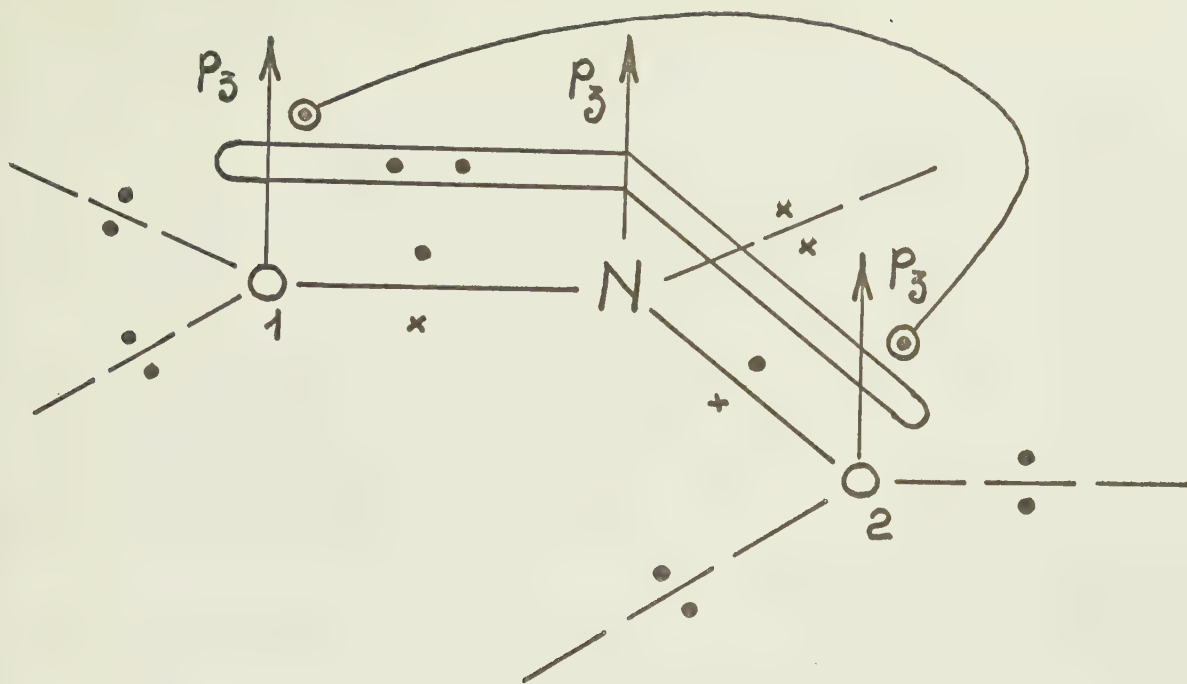


Figure 6

Formation d'orbitales à plusieurs centres
pour l'ion nitrite

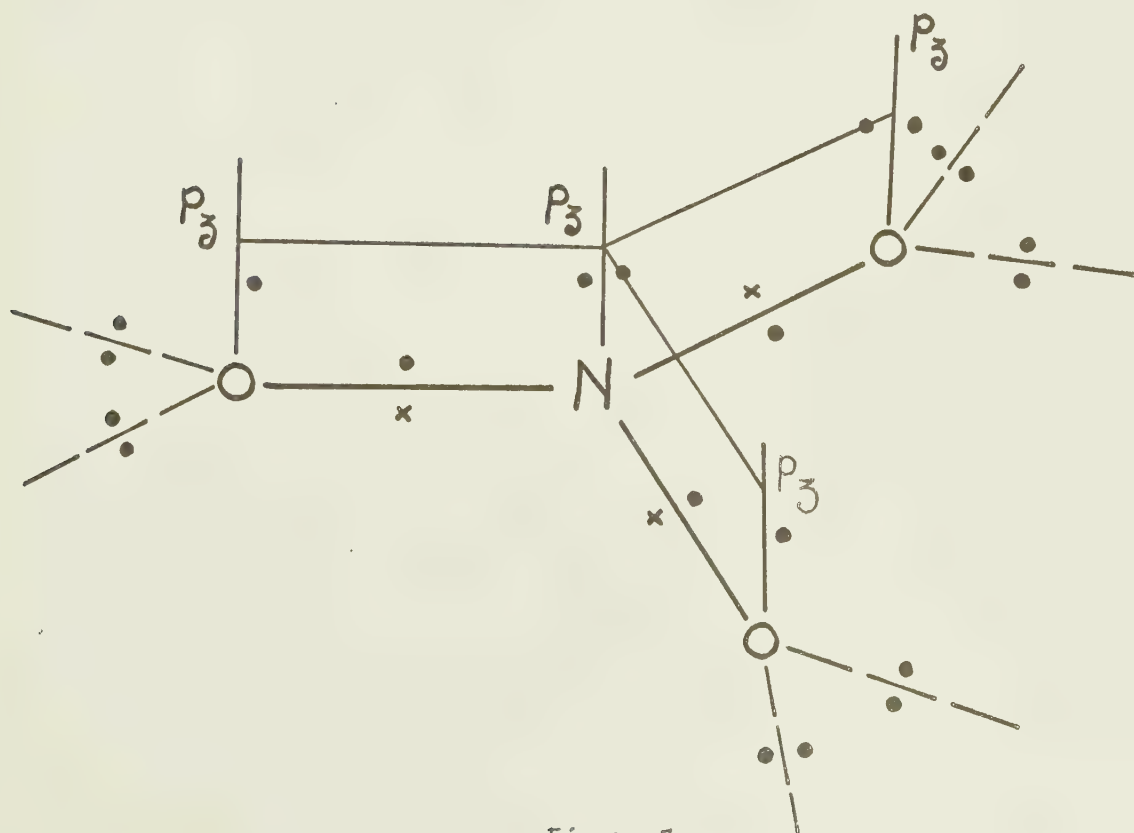


Figure 7

Formation d'orbitales à plusieurs centres

Abstraction faite de λ , les électrons se répartissent ainsi :

	O	N	O
Electrons sur l'orbitale liante	2/3	2/3	2/3
Electrons sur l'orbitale non liante	1	0	1
Nombre d'électrons du système π	1,66	0,66	1,66
Nombre d'électrons du squelette σ	5	4	5
Soit au total	6,66	4,66	6,66
Avant l'établissement des liaisons, il y avait :	6	5	6
La différence correspond à un excé- dent de charges réparties comme suit	- 0,66	+ 0,33	- 0,66
Soit, compte tenu de λ :	- 0,50	0	- 0,50

L'électron supplémentaire se répartit donc également sur les deux oxygènes : c'est la répartition moyenne de la structure de résonance et il y a alors une demie liaison π sur chaque liaison N-O.

L'ion nitrite peut subir plusieurs transitions vers des états excités différents. La transition la plus basse, attribuée à $n_N \leftarrow \pi_3$, de symétrie ${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$, provoque une variation de l'angle de liaison de $9^\circ \pm 4^\circ$. Cette bande est située à 3500 Å. Par contre, la transition observée à 2100 Å est considérée par *FRIEDMAN* (7) comme le transfert intermoléculaire d'un électron de l'ion nitrite à l'eau, mais peut être aussi attribuée à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

L'ion nitrate, à l'état fondamental, d'après *SMITH* et *BOSTON* (8) a la symétrie D_{3h} . La distance N-O est égale à 1,22 Å.

Comme dans l'ion nitrite, il y a hybridation sp^2 . On construit les orbitales moléculaires de la même manière que celles des nitrites en ajoutant un atome d'oxygène identique aux deux autres (Fig. 7). Simplement, au lieu de répartir quatre électrons sur les orbitales moléculaires formées à partir des 3 p_z , on a dans ce cas six électrons qui se placent sur les orbitales moléculaires qui découlent des quatre orbitales p_z restantes. On obtient quatre orbitales moléculaires, dont deux sont occupées par les six électrons.

L'état fondamental "n" a la symétrie A'_1 du groupe de symétrie D_{3h} (11). Pour la transition de faible énergie que subit l'ion nitrate, on a proposé trois attributions différentes : les deux transitions :

$$A'_1 \rightarrow A''_1 (n \rightarrow \pi^*) \quad \text{et} \quad A'_1 \rightarrow A''_2 (n \rightarrow \sigma^*)$$

sont interdites pour des raisons de symétrie et la troisième :

$$A'_1 \rightarrow E' (\pi \rightarrow \pi^*)$$

est permise. Les valeurs du maximum d'absorption de l'ion nitrate observées par *MOOKHERJI et TANDON* (12) sont égales à 4,1 e.V.. Ceci correspond approximativement à la transition permise $A'_1 \rightarrow E'$. Mais, expérimentalement, les énergies de l'oscillateur ($F \approx 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$) et les coefficients d'extinction molaire ($E \approx 20$) confirment que la transition $n \rightarrow \pi^*$ ($A'_1 \rightarrow A''_1$) est interdite.

Selon *Mc EWEN* (10) et *SMITH et BOSTON* (8), la bande à 300 m μ est due à l'excitation d'une seule paire d'électrons non liants, situés sur une orbitale n de l'oxygène, dans une orbitale π^* antiliante de l'ion nitrate.

Cette dernière remarque n'est pas en contradiction, malgré les apparences, avec le modèle des orbitales de l'ion nitrate que nous avons décrit plus haut. Ceci est une représentation différente et plus ancienne des orbitales qui sont ici attribuées à un seul atome. Actuellement, on a tendance à considérer les orbitales à plusieurs centres comme nous l'avons fait ci-dessus.

Sur la figure 8 (9), nous avons représenté les orbitales utilisées ayant la plus haute énergie et les deux orbitales vides de plus faible énergie. Les trois attributions proposées pour la transition de faible énergie sont représentées par des flèches verticales. A gauche de chaque niveau d'énergie se trouve un diagramme montrant l'orientation des orbitales atomiques sur le schéma de l'ion NO_3^- de symétrie D_{3h} . Les parties positives et négatives de ces orbitales sont représentées par des sphères blanches et noires respectivement.

Les orbitales moléculaires de type π sont construites, dans la méthode approximative LCAO-MO, à partir d'orbitales atomiques 2 p perpendiculaires au plan de la molécule.

Sur la partie droite de la figure 8, nous avons représenté quatre niveaux énergétiques qui correspondent aux différentes orbitales de l'ion nitrate. Trois des quatre orbitales π possibles sont dessinées : l'orbitale ayant la symétrie e'' est formée de deux orbitales dégénérées et l'orbitale π^* antiliante ayant la symétrie a_2'' . La contrepartie liante de l'orbitale π^* n'est pas représentée. Les orbitales π dégénérées ayant la symétrie e'' sont uniquement localisées sur les atomes d'oxygène. Le partenaire de droite de l'orbitale e'' a un noeud sur l'atome d'oxygène : c'est pourquoi nous n'avons pas représenté d'orbitale sur cet atome.

Les orbitales du type n sont construites à partir des orbitales 2 p des atomes d'oxygène situées dans le plan moléculaire per-

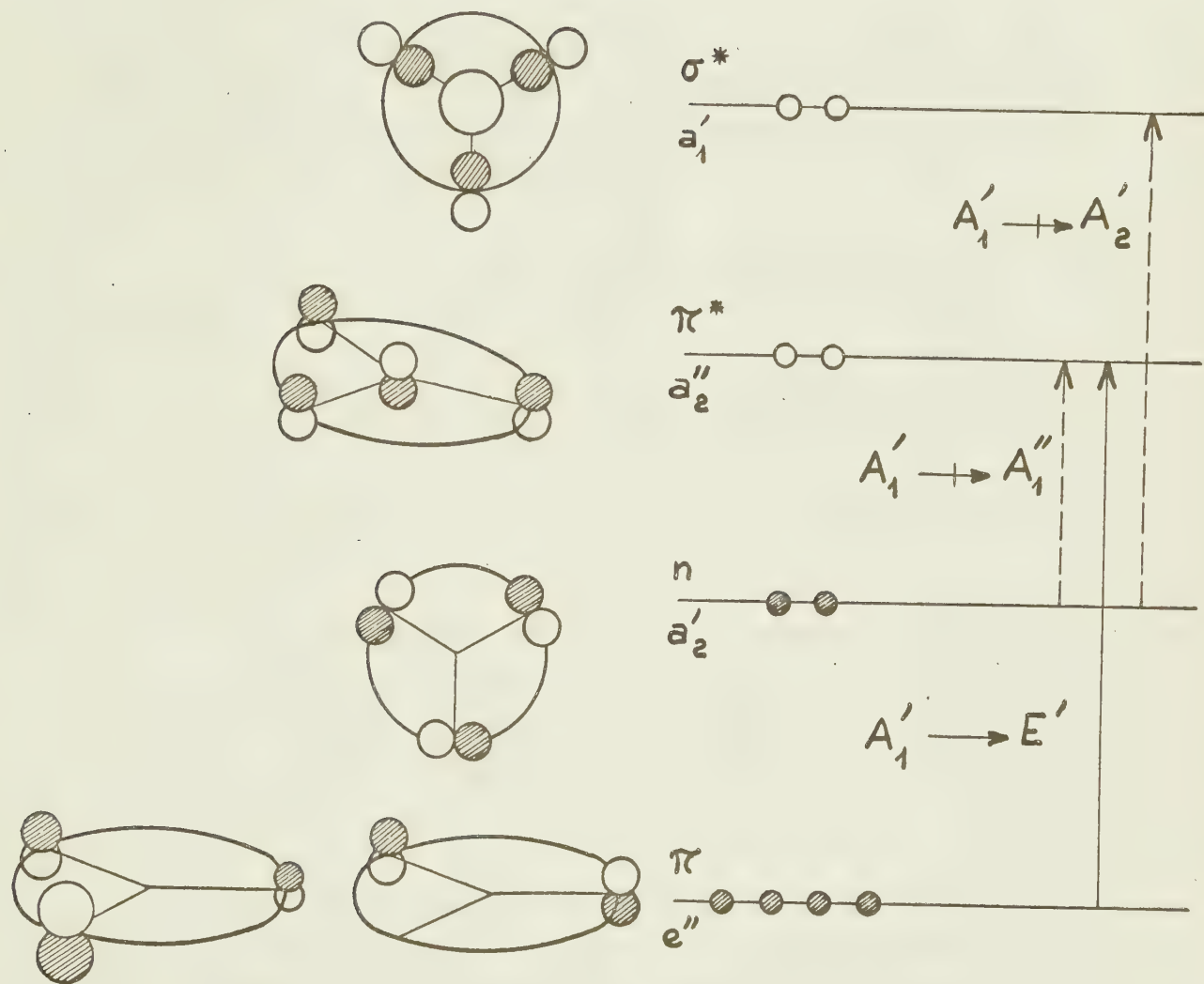


Figure 8

Schéma de quelques orbitales à un électron
de l'ion nitrate

pendiculairement aux liaisons N-O. Il existe trois orbitales de ce type, mais seulement une, celle ayant la symétrie a'_2 est dessinée sur la figure 8. Toutes les orbitales n sont localisées sur les atomes d'oxygène.

La dernière orbitale de la figure est l'orbitale σ^* anti-liante de symétrie a'_1 . Elle est construite à partir des orbitales 2 p des atomes d'oxygène par recouvrement, en opposition de phase, avec l'orbitale 2 s de l'atome d'azote.

Les orbitales moléculaires qui interviennent dans la transition $n \rightarrow \pi^*$ sont les suivantes :

$$\theta_n = \frac{1}{\sqrt{3}} (n_{o_1} + n_{o_2} + n_{o_3}) \quad \text{Etat de symétrie } a'_2$$

$$\theta_{\pi^*} = c \pi_{o_1} + c \pi_{o_2} + c \pi_{o_3} - d \pi_N \quad \text{Etat de symétrie } a''_2$$

Les coefficients c et d n'ont pas besoin d'être spécifiés. Ici, π_{o_1} désigne une orbitale 2 p_π sur l'atome d'oxygène n° 1, n_{o_1} une orbitale 2 p sur le même atome d'oxygène. L'orbitale n° 1 est située dans le plan de la molécule, mais est perpendiculaire à la liaison N-O etc.

Nous ne pouvons pas observer une structure vibrationnelle pour cette bande dans un nitrate (ou nitrite) en solution. Ceci doit être dû à la faible intensité de la bande et à la superposition des transitions :

$$n \rightarrow \pi^*, \quad A'_1 \rightarrow E', \quad A'_1 \rightarrow E'' \quad \text{et} \quad A'_1 \rightarrow A''_1$$

La queue de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, largement permise par les règles de symétrie, masquera la structure vibrationnelle.

Lors de l'excitation, la distance N-O passe de 1,22 à 1,7 Å (13) et cette expansion suggère qu'il s'est produit une distorsion asymétrique.

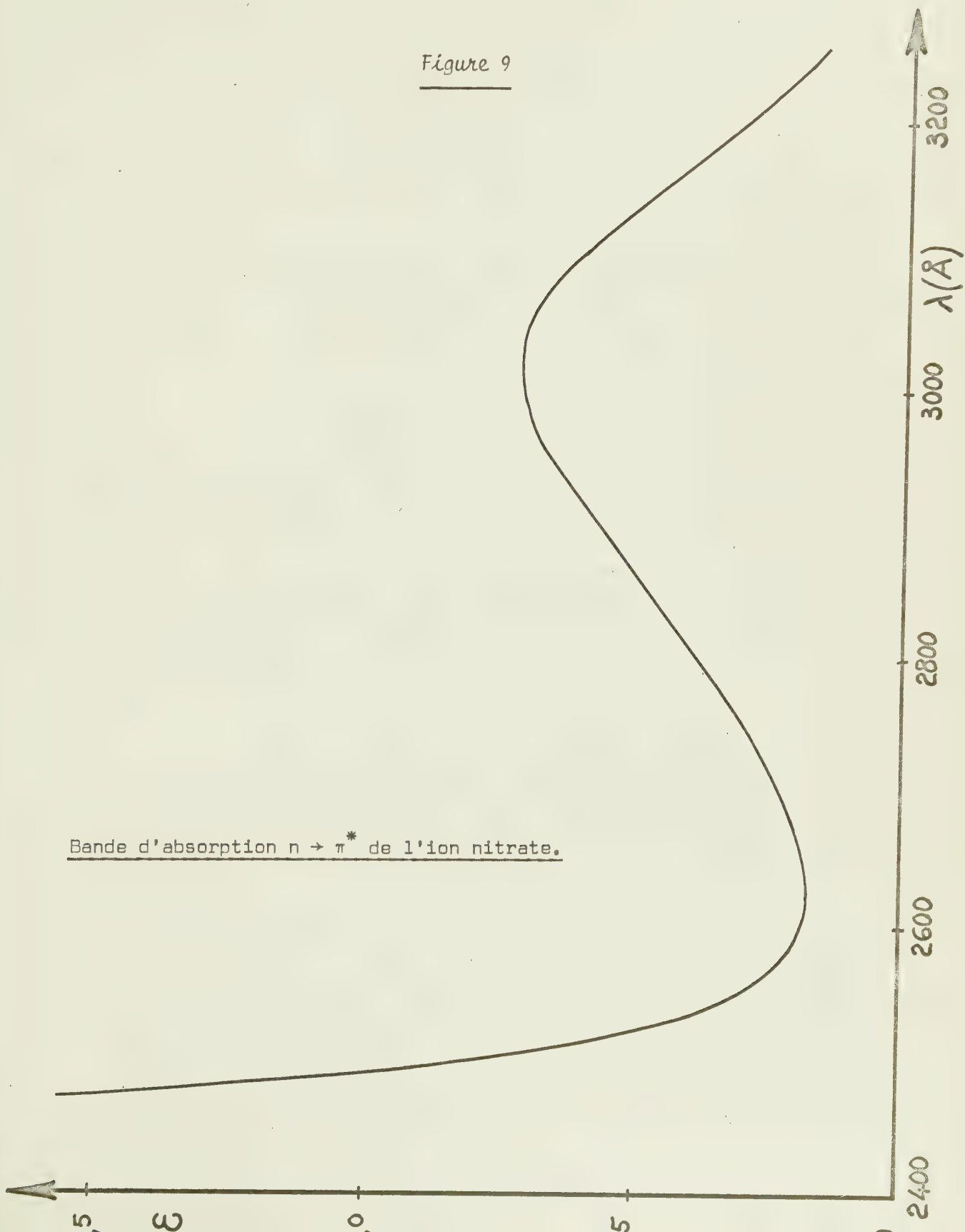
Dans le domaine ultra-violet que nous avons étudié expérimentalement, deux bandes d'absorption ont été observées, aussi bien pour les nitrates et les nitrites en solution, que pour ces corps à l'état cristallisé ou fondu : l'une d'elles, intense, située aux environs de 2200 Å, est attribuée, d'après ce que nous avons vu ci-dessus, à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

En effet, certains caractères permettent de différencier les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des autres transitions, en particulier $n \rightarrow \pi^*$. Une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ a un coefficient d'extinction molaire supérieur à mille, son moment de transition, pour les transitions singlet-singlet, est parallèle au plan de la molécule et la bande d'absorption correspondante est déplacée vers les plus grandes longueurs d'onde lorsque la polarité du solvant augmente. L'autre bande d'absorption observée est située vers 3000 Å (Fig. 9) pour les nitrates et 3500 Å pour les nitrites ^{est} et attribuée à une transition $n \rightarrow \pi^*$. D'une manière générale, les transitions $n \rightarrow \pi^*$ sont caractérisées par un coefficient d'extinction molaire inférieur à cent, la direction de leur moment de transition est perpendiculaire au plan de la molécule pour les transitions singlet-singlet et la bande d'absorption se déplace vers les courtes longueurs d'onde lorsque la polarité du solvant augmente ou lorsqu'on ajoute des donneurs d'électron.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la transition $n \rightarrow \pi^*$. En effet, elle se produit dans le proche ultra-violet, domaine spectral facilement accessible. Son intensité, assez importante pour permettre à la transition d'être détectée, est cependant assez faible pour qu'on puisse étudier les solutions très concentrées et les relier à l'état fondu ou cristallin.

Figure 9

Bande d'absorption $n \rightarrow \pi^*$ de l'ion nitrate.



DEUXIEME PARTIE

STABILISATION DE L'ETAT FONDAMENTAL DES IONS NITRATE ET NITRITE PAR INTERACTION ELECTROSTATIQUE

~~~~~

#### A - INFLUENCE du SOLVANT -

Comme nous venons de le voir, les bandes d'absorption  $n \rightarrow \pi^*$  se distinguent des bandes  $\pi \rightarrow \pi^*$ , par un déplacement important vers les courtes longueurs d'onde lorsque l'on augmente la polarité du solvant.

Le problème consiste donc à expliquer comment un accroissement d'énergie d'interaction électrostatique peut contribuer à augmenter la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité dans la transition considérée.

L'interprétation de cet effet hypsochrome des bandes  $n \rightarrow \pi^*$  est basée sur un modèle électrostatique de l'interaction soluté-solvant (14). Dans ce type de transition, il existe une délocalisation de la charge lors du passage à l'état excité. Les interactions électrostatiques entre la molécule (ou l'ion) et le solvant sont donc beaucoup plus importantes à l'état fondamental qu'à l'état excité.



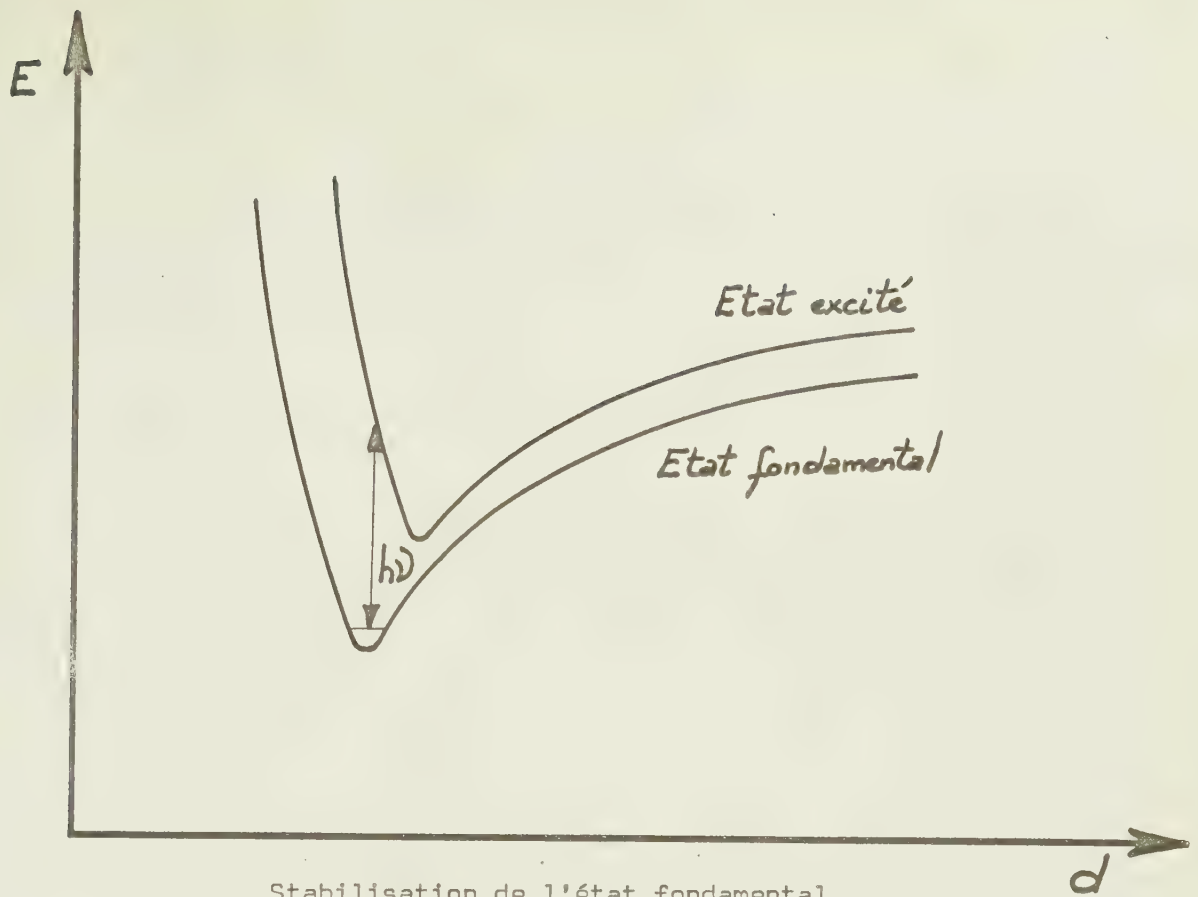
Dans un diagramme représentant les variations de l'énergie en fonction de la distance interatomique, il est possible de fixer les positions relatives des courbes de *MORSE* de l'état fondamental et de l'état excité (Fig. 10). Le problème est alors de représenter sur ce diagramme les déplacements de la bande d'absorption  $n \rightarrow \pi^*$ , sous l'influence d'un champ électrostatique externe, c'est-à-dire l'accroissement de la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité. Si l'on admet que les interactions entre ce champ et la molécule à l'état excité sont faibles devant celles que l'on trouve à l'état fondamental, on peut considérer que la déformation de la courbe de *MORSE* correspondant à l'état excité est négligeable devant celle de la courbe de *MORSE* représentant l'état fondamental. Pour qu'il y ait bien accroissement de la différence d'énergie entre les deux états, la déformation de la courbe représentant l'état fondamental doit consister en un abaissement de l'énergie correspondant au minimum de cette courbe.

Il est en effet assez vraisemblable que l'interaction entre les molécules de solvant et la paire libre de l'ion ou de la molécule étudiés se traduise par un abaissement de l'énergie du système soluté-solvant.

Par ailleurs, cette hypothèse permet d'expliquer pourquoi, dans les mêmes conditions, le déplacement des bandes  $\pi \rightarrow \pi^*$  a généralement lieu en sens inverse. Dans une telle transition, c'est en effet à l'état excité que la délocalisation de la charge est la plus faible, donc que les interactions électrostatiques sont les plus fortes.

Il y a donc une stabilisation plus importante pour l'état excité que pour l'état fondamental, résultat inverse de ce que l'on observe pour les transitions  $n \rightarrow \pi^*$ .





Stabilisation de l'état fondamental  
par rapport à l'état excité

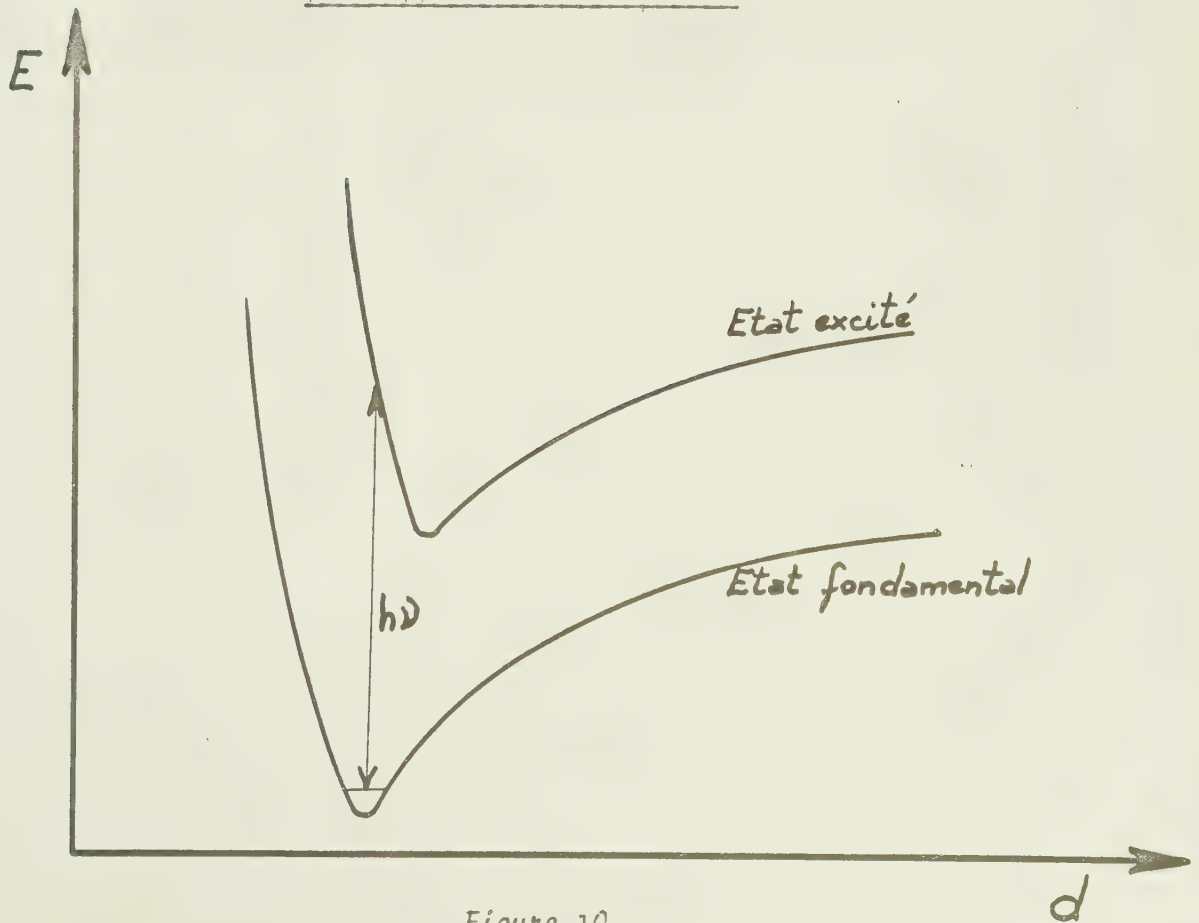


Figure 10



Lorsque le solvant est susceptible de former des liaisons hydrogène avec la molécule ou l'ion étudié, le phénomène de stabilisation est accentué.

C'est bien ce que certains auteurs (2-15) ont observé dans des solvants très polaires comme l'eau ou les alcools.

Nous avons étudié expérimentalement les solutions diluées de nitrate (0,1 M) dans une série d'alcools aliphatiques anhydres. Conformément à l'hypothèse émise ci-dessus, la transition  $n \rightarrow \pi^*$  de l'ion nitrate se produit à la longueur d'onde la plus faible lorsque le nitrate est en solution dans l'eau. Lorsque l'on considère les solutions de nitrate dans un alcool, la transition  $n \rightarrow \pi^*$  est d'autant plus déplacée vers les grandes longueurs d'onde que l'alcool utilisé a une chaîne carbonée plus longue.

#### B - INFLUENCE de la PRESENCE de PARTICULES CHARGÉES -

Il est possible de modifier l'importance des interactions électrostatiques en introduisant, dans un solvant donné, des ions de signe contraire à celui des ions qui absorbent. Pour éviter les perturbations possibles, il est préférable de ne pas introduire simultanément des anions d'un autre type. Cela signifie que, lors de l'étude de la transition de l'ion nitrite par exemple, nous opérons avec des concentrations croissantes en nitrite, le cation accompagnateur (et perturbateur du champ électrostatique) variant suivant le cas.

Avant de poursuivre notre exposé, nous allons préciser l'appareillage dont nous disposons. Tous les spectres d'absorption ultra-violet ont été pris sur un spectrophotomètre "Spectralux 1800, Safas", couvrant le domaine des longueurs d'onde de 1800 Å à 10 000 Å.



Les cuves utilisées sont en quartz suprasil. La faible intensité de la transition  $n \rightarrow \pi^*$  étudiée, nous permet d'opérer avec des solutions concentrées en nitrates et nitrites. Pour des solutions peu concentrées (0,1 à 0,2 M), nous nous servons de cuves d'épaisseur utile 1 cm. A mesure que la concentration en ion absorbant augmente, nous avons recours à des cuves dans lesquelles l'épaisseur de solution traversée est d'autant plus faible (0,1 mm et même inférieure) que la solution est plus concentrée. On peut atteindre ainsi des concentrations correspondant à la saturation à la température ambiante. Pour étudier l'influence de la température sur les transitions  $n \rightarrow \pi^*$ , dont nous parlerons plus loin, nous disposons de cuves thermostatables.

Les résultats obtenus (16) en solution aqueuse sont résumés dans le tableau I et la figure 11. Pour des solutions diluées (c'est-à-dire ayant une concentration en nitrate inférieure à 0,1 M) tous les nitrates présentent la même bande d'absorption : c'est celle qui correspond à la transition  $n \rightarrow \pi^*$  de l'ion nitrate entouré de molécules d'eau. On observe le même phénomène pour les nitrites (Fig. 12). Lorsque la concentration (ou la fraction molaire) augmente, on observe un déplacement de la bande d'absorption, déplacement dont l'ampleur et la direction varient avec la nature du cation.

Lorsque l'on représente (Fig. 11 et 12) les déplacements de la bande d'absorption en fonction de la fraction molaire en nitrite ou en nitrate, on constate que la bande d'absorption se déplace progressivement de sa position en solution diluée à la position correspondant à la mesure de l'absorption du sel solide (nitrite ou nitrate) à la température ordinaire (17). Ces sels étant alors à l'état pur cristallisé, leur fraction molaire est égale à 1.

Pour essayer d'interpréter ces résultats, nous proposons l'hypothèse suivante : pour des solutions diluées, la position de la bande d'absorption est déterminée par la stabilisation de l'état fondamental sous l'action du champ électrique produit par les dipôles de l'eau et aussi par formation de liaison hydrogène.



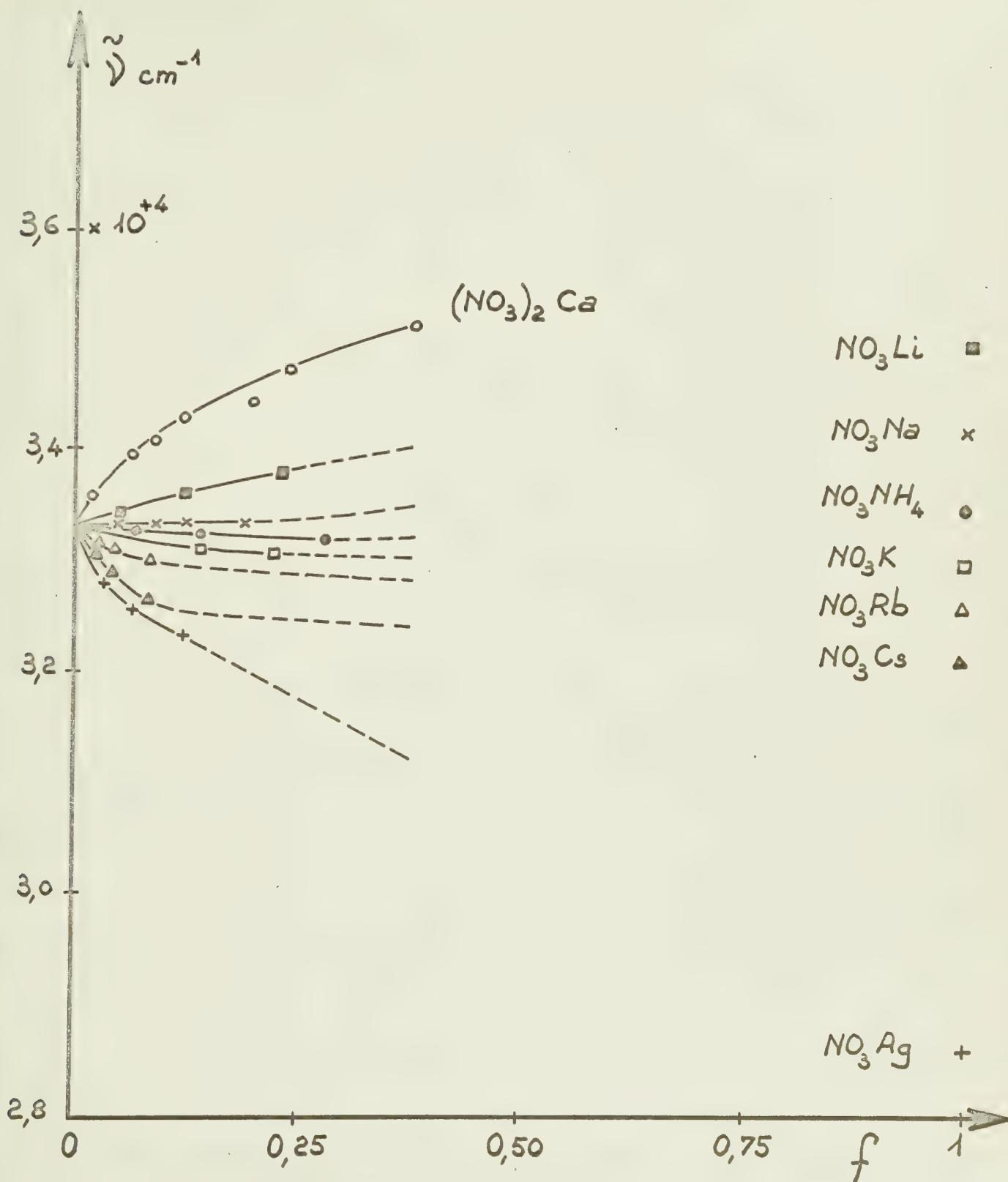


Figure 11



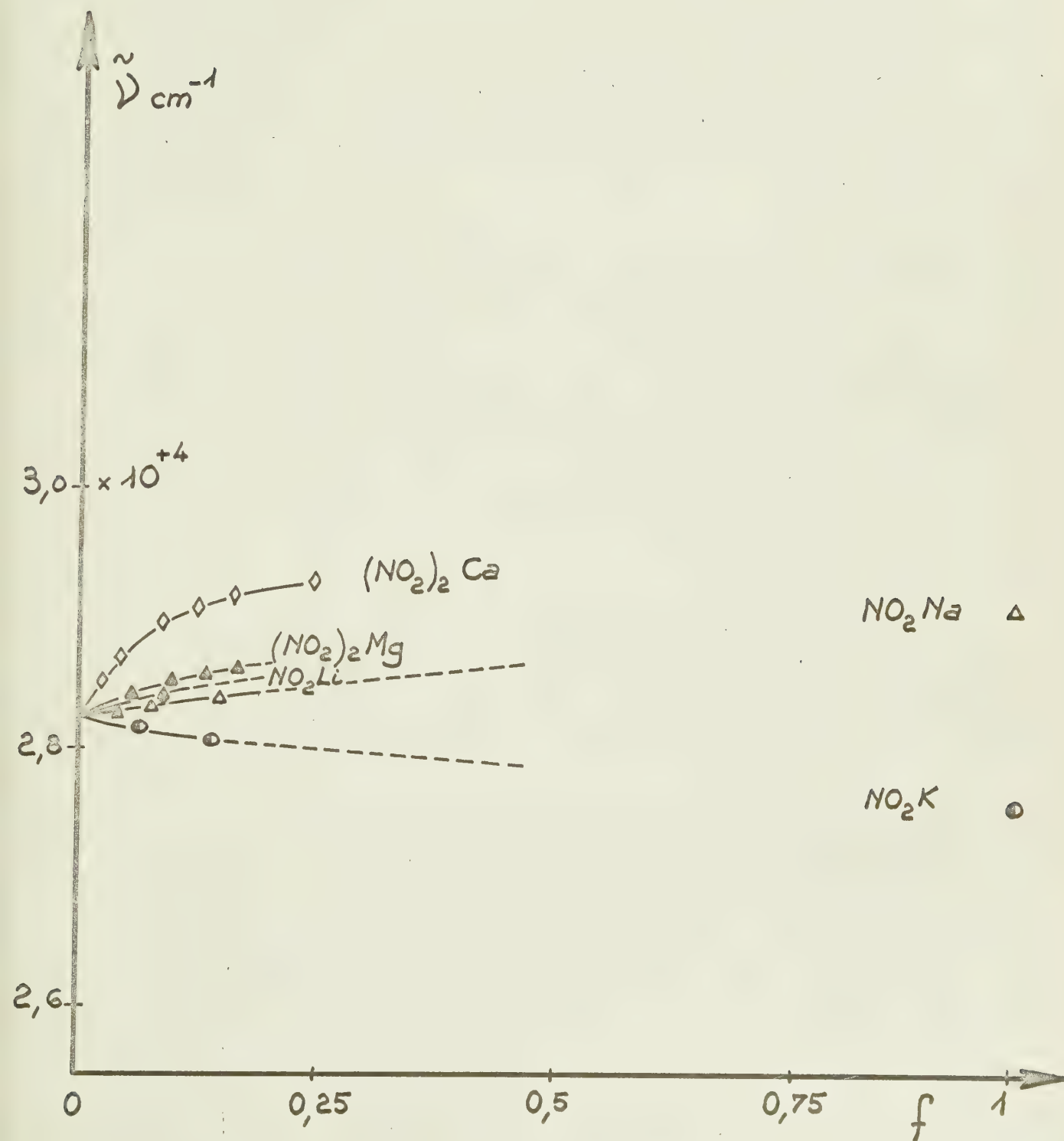


Figure 12



- L'augmentation de la concentration modifie la composition de l'environnement immédiat de l'ion étudié. Si l'on introduit des cations à densité de charge très forte ( $\text{Ca}^{++}$  par exemple), leur action électrostatique peut être supérieure à celle des dipôles de l'eau. Dans ce cas, lorsque la concentration en cation augmente, on observe une stabilisation relative du niveau fondamental et donc un déplacement vers les courtes longueurs d'onde (ou les grandes fréquences).

- Par contre, si le cation introduit possède une densité de charge très faible, son action électrostatique est inférieure à celle des dipôles de l'eau ( $\text{NH}_4^+$  ou  $\text{K}^+$  sur la figure 11). De plus, s'il s'agit d'un cation volumineux ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  ou  $\text{Cs}^+$  par exemple) sa présence modifie profondément la structure des molécules d'eau autour de l'anion étudié. On doit donc observer une stabilisation relative plus faible de l'état fondamental et donc un déplacement de la bande d'absorption vers les plus basses fréquences.

La position relative des diverses bandes d'absorption à l'état solide peut être interprétée aisément de la même façon puisque nous voyons que la bande d'absorption de l'ion nitrate est d'autant plus déplacée vers les courtes longueurs d'onde que la densité de charge du cation associé est plus grande.

Il nous paraît aussi intéressant de remarquer une certaine corrélation entre l'importance du déplacement de la bande d'absorption pour une concentration donnée et certaines propriétés de l'état fondamental. Ainsi, dans le tableau I, nous avons fait figurer les températures de fusion à côté du déplacement  $\Delta\lambda$  obtenu pour une solution de nitrate ou nitrite de concentration 5 M par rapport à une solution de ce même sel de concentration 0,1 M et du déplacement  $\Delta\lambda'$  obtenu pour le sel cristallisé.



TABLEAU I

| Sel                        | $\lambda_o$ | $\lambda_{5M}$ | $\Delta \lambda$<br>en $\mu$ | $\lambda_c$ | $\Delta \lambda'$ | T fusion<br>en C |
|----------------------------|-------------|----------------|------------------------------|-------------|-------------------|------------------|
| $\text{NO}_3\text{NH}_4$   | 301         | 301            | 0,0                          | 298         | - 3,0             | 170°             |
| $\text{NO}_3 \text{ Ag}$   | 301         | 309,5          | + 8,5                        | 349         | + 48,0            | 212°             |
| $\text{NO}_3 \text{ Li}$   | 301         | 300            | - 1,0                        | 285         | - 16,0            | 255°             |
| $\text{NO}_3 \text{ Na}$   | 301         | 301            | 0,0                          | 290,5       | - 10,5            | 307°             |
| $\text{NO}_3 \text{ Rb}$   | 301         | 305            | + 4,0                        | 306         | + 5,0             | 310°             |
| $\text{NO}_3 \text{ K}$    | 301         | 303            | + 2,0                        | 302         | + 1,0             | 334°             |
| $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$ | 301         | 289,5          | - 19,5                       |             |                   | 561°             |
| $\text{NO}_2 \text{ Na}$   | 355         | 354            | - 1,0                        | 348,5       | - 6,5             | 271°             |
| $\text{NO}_2 \text{ K}$    | 355         | 357            | + 2,0                        | 361         | + 6               | 387°             |
| $(\text{NO}_2)_2\text{Ca}$ | 355         | 350            | - 5,4                        |             |                   | d 220°           |
| $(\text{NO}_2)_2\text{Mg}$ | 355         | 353            | - 4,0                        |             |                   |                  |
| $\text{NO}_2 \text{ Li}$   | 355         | 352            | - 3,0                        |             |                   | d 185°           |

$\lambda_o$  = Longueur d'onde du maximum de la bande d'absorption du nitrate ou nitrite en solution diluée (0,1 M).

$\lambda_{5M}$  et  $\lambda_c$  ont la même signification respectivement pour une solution de concentration 5 M et pour le sel à l'état cristallin.



On remarque que, de façon approximative, à une température de fusion faible, c'est-à-dire à des interactions faibles à l'état fondamental, correspond un  $\Delta\lambda$  positif ou faiblement négatif. Par conséquent, on observe une diminution ou une faible augmentation de l'énergie de la transition  $n \rightarrow \pi^*$  lors du passage de la solution aqueuse à une solution concentrée.

Inversement, à une énergie d'interaction importante à l'état cristallin, qui se manifeste par une température de fusion élevée, correspond un déplacement important vers l'ultra-violet plus lointain. Cette comparaison entre les températures de fusion des sels et la position de leur bande d'absorption à la température ordinaire est grossière car plusieurs nitrates ou nitrites subissent des changements de phase à une température inférieure à leur point de fusion. Or, chaque changement de phase s'accompagne (17) d'un déplacement de la bande d'absorption.

Il semble donc établi que les déplacements du spectre d'absorption  $n \rightarrow \pi^*$  de nitrites et nitrates en solution aqueuse lorsque l'on fait varier la concentration, peuvent être interprétés comme le résultat d'une compétition, à l'état fondamental, entre les interactions ion-dipole et les interactions entre ions de signe opposé.

### C - INFLUENCE de la TEMPERATURE -

Nous avons étudié l'influence de la température sur les bandes d'absorption des ions nitrate et nitrite. Les résultats obtenus pour les bandes de transfert de charge ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) se sont révélés analogues à ceux de SMITH et SYMONS (5), ou STEIN et TREININ (6) pour les bandes correspondantes de l'ion iodure. Les déplacements dus aux variations de température de la bande  $n \rightarrow \pi^*$  des nitrates et nitrites sont du même ordre de grandeur que ceux cités par les auteurs précédents. L'élévation de température entraîne un déplacement de la bande



d'absorption vers les grandes longueurs d'onde, évolution qui a été rapprochée de la dilatation du cristal (17). Ceci est en accord avec les hypothèses émises ci-dessus car une dilatation du cristal, c'est-à-dire un accroissement de la distance interionique, entraîne une diminution de l'interaction électrostatique à l'état fondamental.

Par ailleurs, *UBBELOHDE* (17) a étudié les modifications du spectre d'absorption lors du passage de l'état cristallin à l'état fondu. Il a constaté, lors de la fusion, un léger déplacement du spectre d'absorption vers les plus courtes longueurs d'onde. Ce déplacement peut s'expliquer par les interactions de l'ion absorbant avec les ions les plus proches qui l'entourent. Ces interactions sont modifiées lors de la fusion car les anions et les cations sont plus rapprochés dans le sel fondu que dans le cristal.

Le spectre d'absorption du sel à l'état cristallin n'est que légèrement différent de celui du même sel à l'état fondu. Cette analogie entre les spectres peut s'expliquer par l'existence, dans le liquide, de microstructures analogues aux structures cristallines.

Par ailleurs, on constate que les écarts importants entre les spectres de  $\text{NO}_3\text{K}$  et  $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$  pris à l'état cristallin, se retrouvent en partie lorsque ces sels sont pris à l'état fondu ou en solution concentrée. Cette persistance des écarts peut encore s'interpréter par un reste de microstructure cristalline dans les liquides.



### TROISIEME PARTIE

---

#### EVOLUTION DE L'ENERGIE ELECTRONIQUE DE TRANSITION EN FONCTION DE L'ENERGIE ELECTROSTATIQUE

~~~~~

Comme nous l'avons déjà précisé, l'accroissement de la polarité du solvant, l'augmentation de la concentration des cations introduits et la formation de liaisons hydrogène, c'est-à-dire toutes les perturbations tendant à stabiliser l'état fondamental par rapport à l'état excité, entraînent des déplacements des bandes d'absorption.

Nous avons déjà étudié l'effet de différents solvants et de concentrations croissantes en cations sur les bandes d'absorption $n \rightarrow \pi^*$ des anions qui nous intéressent ; nous allons maintenant essayer de voir comment les liaisons hydrogène peuvent intervenir.

A - THEORIE de la LIAISON HYDROGENE -

Au Congrès de Bordeaux sur les "Fondements théoriques des Recherches sur les actions intermoléculaires", BRATOZ (18) a présenté une théorie moderne de la liaison hydrogène.

Selon cette théorie, les forces par liaison hydrogène peuvent être comparées aux forces par transfert de charge. En effet, ces

deux sortes d'interaction ont en commun leur rayon d'action ($3 \text{ \AA}$, environ) et leurs énergies (2 à 10 Kcal/mole). La nature de ces forces est assez complexe, les forces de *PAULI*, ainsi que celles de *VAN der WAALS* y prenant une part non-négligeable. Cependant, un phénomène nouveau, le transfert de charge entre les deux molécules liées, intervient aussi, contribuant fortement à la stabilité du complexe. Théoriquement, deux modes de description sont concevables, et sont effectivement appliqués, pour décrire les forces de moyenne portée. On peut considérer les distances séparant les deux molécules comme petites et utiliser le modèle de la supermolécule dans lequel le système forme un tout et est pris comme tel. On peut, au contraire, considérer les distances intermoléculaires comme relativement grandes et utiliser le modèle des molécules séparées, c'est-à-dire que le système est composé de deux entités bien discernables. Néanmoins, comme dans ce dernier cas les distances intermoléculaires sont faibles, il faut tenir compte, dans la fonction d'onde, d'une mise en commun partielle du nuage électronique entre les deux molécules et du transfert de charge.

Dans une liaison hydrogène, la première molécule de la paire en interaction, appelée donneur de proton, contient un groupe fortement polaire AH et la deuxième, appelée accepteur de proton, contient un atome B fortement électronégatif. L'atome d'hydrogène de la liaison AH-B ne peut former, avec son orbitale $1s$, plus d'une liaison covalente. La formation de la liaison hydrogène est donc due aux interactions ioniques mais cela ne donne pas une explication complète des phénomènes associés avec la liaison hydrogène.

Le système OH--O', considéré comme des molécules séparées, possède un squelette comprenant des noyaux et des électrons que nous ne faisons pas intervenir et quatre électrons "externes" qui jouent ici un rôle important. Deux de ces électrons sont situés sur la liaison OH et les deux autres sur l'orbitale libre de O'. Les électrons de la liaison hydrogène sont distribués sur trois orbitales, les orbitales

liante et antiliante de OH et l'orbitale non liante de la paire libre de O'.

Les hypothèses précédentes conduisent à des calculs donnant l'énergie du système :

$$E = -W_{\epsilon 1} + A e^{-\alpha R} - \frac{\beta^2}{I - A - C}$$

$W_{\epsilon 1}$ désignant l'énergie électrostatique.

$\beta = H_{12} = H_{21}$, les termes diagonaux du déterminant.

I , l'énergie d'ionisation de la paire d'électrons libre.

A , l'électro affinité de H.

C , l'attraction coulombienne.

On peut tirer les conclusions suivantes de cette théorie. Les forces qui interviennent dans une liaison hydrogène sont :

- a - Les forces électrostatiques,
- b - Les forces de répulsion de *PAULI*,
- c - Les forces résultant du transfert de charge.

Les contributions à la liaison hydrogène provenant des effets a, b, c, sont tous du même ordre de grandeur mais de signe différent. Souvent, les effets b, c, s'annulent mutuellement ce qui explique le succès des théories électrostatiques. Le processus de transfert de charge confère à la liaison hydrogène un caractère partiellement covalent. L'énergie qui lui est associée est d'autant plus grande que I est plus petit. Le rôle spécial de l'hydrogène dans la formation de la liaison H est dû à ce que, pour cet élément, le terme de répulsion de *PAULI* dans l'équation ci-dessus est petit. Ceci est le reflet de la pauvreté du nuage électronique de cet atome. Lorsque la

liaison hydrogène est formée, une fraction d'un électron est placée sur l'orbitale antiliante de OH. La liaison OH est donc affaiblie, la distance R_{OH} augmentée et le moment dipolaire du système OH ... O' renforcé par l'association. Nous allons tenter de comparer les divers termes de cette équation et leur importance relative dans notre cas particulier.

B - CAS où l'on EFFECTUE des MESURES dans DIVERS SOLVANTS -

Il est bien évident que plusieurs facteurs varient simultanément à moins que l'on ait opéré avec discernement. Aussi serait-il vain de chercher une corrélation simple entre des solvants possédant des molécules très différentes.

Par contre, si l'on reste au sein d'une même famille de solvants, on peut espérer avoir des résultats plus faciles à interpréter. Ainsi, si nous considérons la série des alcools figurant dans le tableau II, nous voyons que les moments dipolaires restent sensiblement les mêmes alors que la constante diélectrique varie beaucoup.

Nous avons étudié expérimentalement les spectres d'absorption des solutions diluées (0,1 M) de nitrates dans l'eau et les alcools anhydres suivants : méthanol, éthanol, isopropanol, tertibutanol et éthylène glycol. Nos résultats sont en accord avec ceux de TREININ (2).

Nous avons porté dans le tableau II les déplacements que nous obtenons pour la bande d'absorption ainsi que les moments dipolaires μ et les constantes diélectriques ϵ des alcools indiqués dans la référence ci-dessus (2).

TABLEAU II

Solvant	λ	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	μ	ϵ	$1/\epsilon$
Eau	3015 Å	$3,317 \cdot 10^{+4}$	1,8	80	0,0125
Méthanol	3030 Å	$3,300 \cdot 10^{+4}$	1,7	33,1	0,0256
Ethanol	3034 Å	$3,296 \cdot 10^{+4}$	1,7	25	0,0302
Isopropanol	3052 Å	$3,277 \cdot 10^{+4}$	1,7	19	0,04
Tertiobutanol	3066 Å	$3,262 \cdot 10^{+4}$	1,7	13	0,0525
Ethylène glycol	3025 Å	$3,306 \cdot 10^{+4}$	2,2	39	0,077

On remarque que, toutes choses étant égales par ailleurs, l'inverse de la constante diélectrique peut être considéré comme une grandeur variant proportionnellement à l'énergie électrostatique. La figure 13 montre que lorsqu'on porte la variation de l'énergie de la transition $n \rightarrow \pi^*$ en fonction de $1/\epsilon$, on obtient des points qui se placent sensiblement sur une droite. Comme l'énergie du niveau excité ne varie pratiquement pas alors que c'est l'énergie de l'état fondamental qui varie d'un solvant à l'autre, il est commode de représenter les énergies de l'état fondamental en prenant l'état excité comme origine.

Cette relation quasi linéaire peut surprendre pour des solvants susceptibles de fournir des liaisons hydrogène avec l'ion nitrite ou l'ion nitrate.

Dans l'équation de l'énergie de la liaison hydrogène donnée par BRATOZ, les trois termes sont habituellement du même ordre de grandeur. Cependant, dans le cas qui nous intéresse, en raison de la charge portée par l'ion nitrite (ou nitrate), il n'est pas surprenant d'observer un accroissement du terme électrostatique, accroissement tel qu'il devient prépondérant.

C - MODIFICATION du MILIEU par INTRODUCTION de PARTICULES CHARGÉES -

Les résultats précédents nous montrent que, même dans un milieu où la liaison hydrogène joue un rôle important, l'énergie électrostatique est le facteur prépondérant qui intervient dans l'énergie de transition. Jusqu'à maintenant, en faisant varier le solvant des ions nitrite ou nitrate subissant la transition $n \rightarrow \pi^*$, nous avons surtout envisagé les interactions ions-dipôles. Dans ce qui suit, nous nous sommes posés la question de savoir si, lorsque l'on remplace les interactions ions-dipôles par des interactions ions-ions, il existe une relation entre les changements de fréquence de la transition $n \rightarrow \pi^*$ et les variations de l'énergie électrostatique.

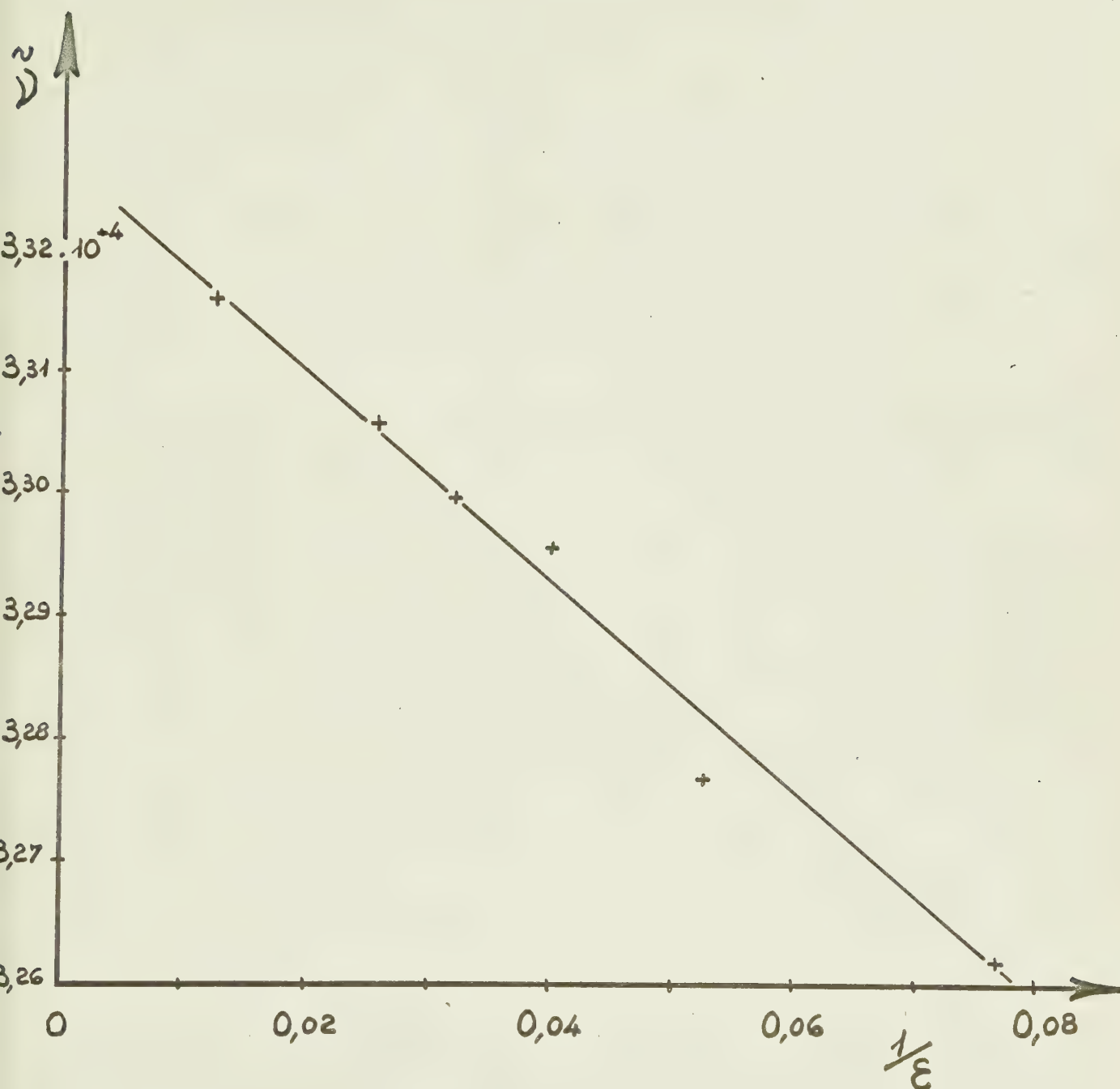


Figure 13

Stabilisation relative (en valeur absolue) de l'état fondamental par rapport au premier état excité singlet pris comme origine en fonction de l'inverse de la constante diélectrique de quelques alcools.

Nous avons d'abord utilisé l'eau comme solvant. Nous avons admis que pour un couple d'ions donné, dans un solvant donné, les variations de l'énergie électrostatique sont proportionnelles à $1/n^2$, n étant l'indice de réfraction de la solution pour la raie D du sodium. Nous avons ensuite pris les spectres de solutions aqueuses de nitrates de divers cations à des concentrations différentes et nous avons comparé les fréquences des maxima d'absorption aux variations de l'énergie électrostatique. On voit sur la figure 14 que, d'une façon générale, on obtient des points qui, pour un cation donné, se placent sensiblement sur une droite.

Cependant, pour certains cations (le lithium par exemple), la droite représentative ne passe pas exactement par le point correspondant à une dilution infinie. Or il devrait y avoir un point de convergence pour toutes les droites représentatives lorsque l'anion est le même. On peut penser que ceci provient du fait que, pour des solutions diluées, les hypothèses que nous avons faites ne sont plus tout à fait valables. En effet, nous avons affaire, comme nous l'avons déjà dit, à deux sortes d'interactions : une interaction ion-dipole et une interaction ion-ion. Lorsque nous envisageons des solutions plus concentrées, les deux sortes d'interaction se substituent progressivement l'une à l'autre. Si l'une d'elles est prépondérante, l'énergie électrostatique varie proportionnellement à $1/c$ ou $1/n^2$. Mais quand les deux interactions sont du même ordre de grandeur la loi de variation est plus complexe, d'où les légers écarts observés.

Les résultats présentés ci-dessus ne sont pas particuliers aux solutions aqueuses. En effet, les solutions dans le formamide anhydre conduisent à des résultats identiques (Fig. 15 et 16).

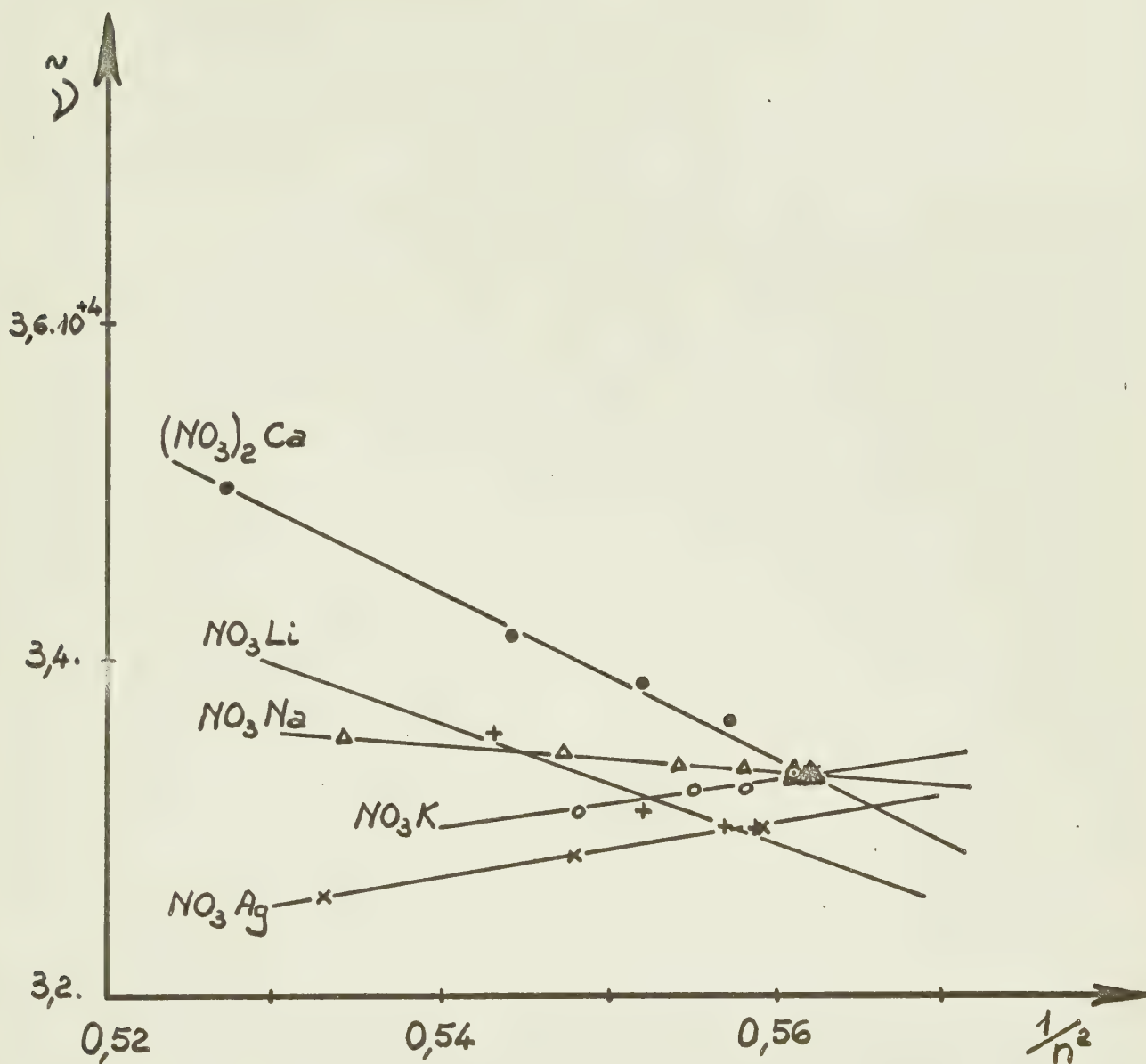


Figure 14

Stabilisation relative (en valeur absolue) de l'état fondamental par rapport au premier état excité singlet pris comme origine en fonction de l'inverse du carré de l'indice de réfraction de nitrates en solution aqueuse.

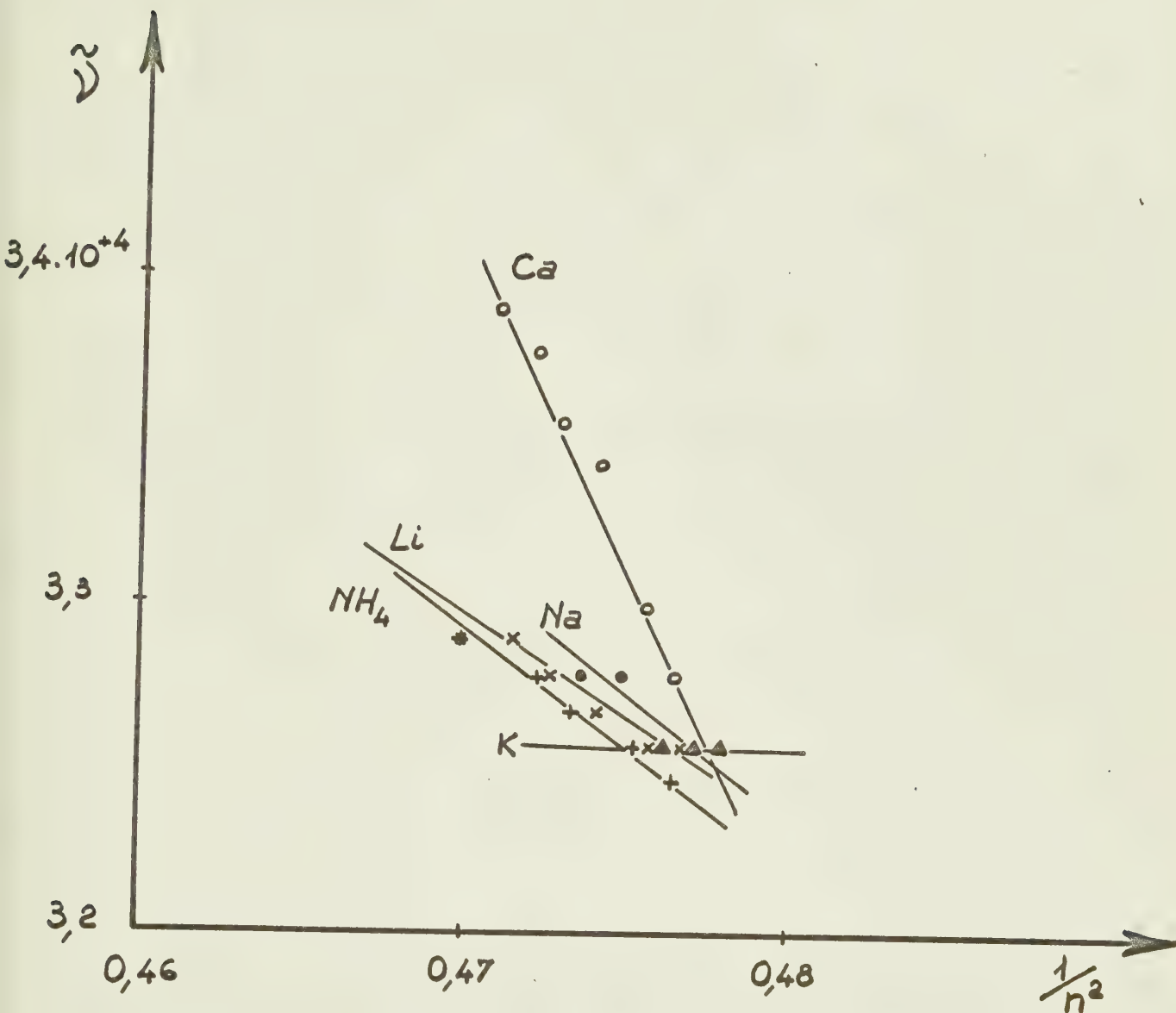


Figure 15

Stabilisation relative (en valeur absolue) de l'état fondamental par rapport au premier état excité singlet pris comme origine en fonction de l'inverse du carré de l'indice de réfraction de nitrates en solution dans le formamide.

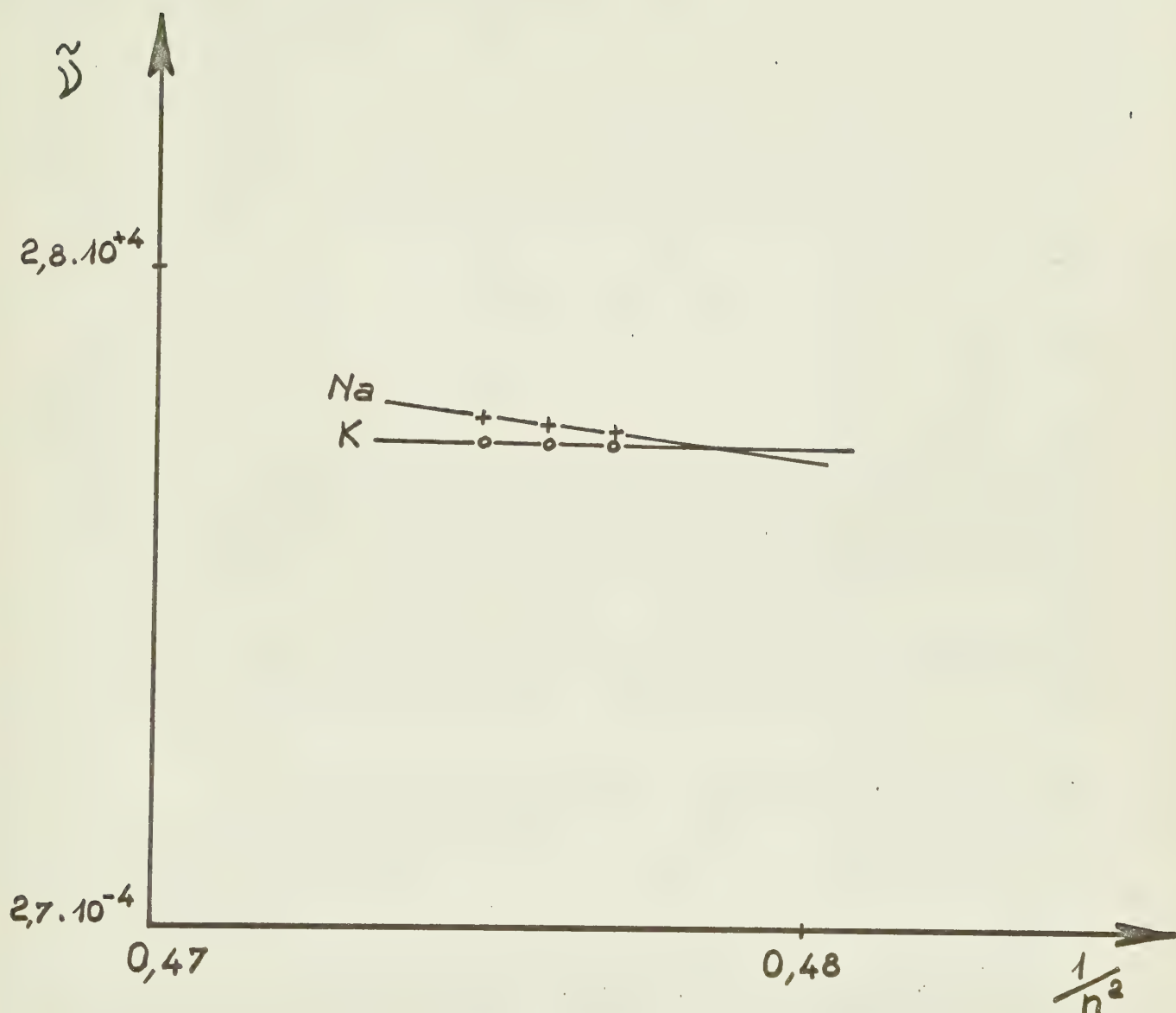


Figure 16

Stabilisation relative (en valeur absolue) de l'état fondamental par rapport au premier état excité singlet pris comme origine en fonction de l'inverse du carré de l'indice de réfraction de nitrites en solution dans le formamide.

C O N C L U S I O N



Dans ce travail, nous avons étudié systématiquement l'effet de perturbations extérieures sur les bandes d'absorption $n \rightarrow \pi^*$ des ions nitrite et nitrate en solution.

Pour cette étude, les nitrates et les nitrites présentent un certain nombre d'avantages sur les autres ions.

Les deux bandes d'absorption, situées dans le proche ultraviolet, sont suffisamment séparées l'une de l'autre pour que leur recouvrement partiel ne soit pas trop gênant ; ceci est un point important lorsque l'on désire étudier la bande correspondant à la transition $n \rightarrow \pi^*$ dont l'intensité est très inférieure à celle de l'autre bande. Cette faible intensité s'est révélée très intéressante pour nous, puisqu'elle nous permet d'utiliser des solutions très concentrées.

Nous avons d'abord étudié les déplacements des bandes d'absorption $n \rightarrow \pi^*$ de ces ions en solution, lorsque l'on fait varier le solvant. Afin d'obtenir des résultats comparables entre eux, nous avons choisi une série d'alcools aliphatiques ayant des caractères communs.

Nous avons constaté que les bandes $n \rightarrow \pi^*$ étaient d'autant plus déplacées vers l'ultra-violet lointain que l'ion était en solution dans un solvant plus polaire.

En utilisant ensuite l'eau comme solvant, nous avons introduit dans le milieu des particules chargées sous forme de cations. Lorsque la concentration du cation augmente, nous observons un déplacement vers l'ultra-violet lointain d'autant plus important que la densité de charge du cation est plus grande.

Pour interpréter ces résultats, il faut remarquer que, dans une transition $n \rightarrow \pi^*$, il existe une délocalisation de charges lors de l'excitation. Les interactions électrostatiques sont donc beaucoup moins importantes à l'état excité, c'est-à-dire que l'état fondamental est beaucoup plus stabilisé par les forces électrostatiques que ne peut l'être l'état excité. Un accroissement de la polarité du solvant a donc pour effet de creuser l'écart entre les niveaux d'énergie de l'état excité et de l'état fondamental, donc de provoquer un déplacement vers les courtes longueurs d'onde de la bande $n \rightarrow \pi^*$.

Cette hypothèse permet aussi d'expliquer les déplacements des bandes $n \rightarrow \pi^*$ sous l'influence de concentrations croissantes de divers cations. Pour des solutions diluées, la position de la bande d'absorption est déterminée par la différence d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental en présence du champ électrique produit par les dipôles de l'eau. Lorsque la concentration augmente, on observe une stabilisation relative du niveau fondamental et donc un déplacement vers les courtes longueurs d'onde. Dans tous les cas, l'évolution du spectre en fonction de la concentration de la solution aqueuse s'effectue de façon à tendre vers le spectre d'absorption du sel correspondant.

Enfin, on remarque un certain parallélisme entre les points de fusion des nitrates et nitrites et les maxima d'absorption de ces nitrates et nitrites en solution concentrée.

La bande $n \rightarrow \pi^*$ est d'autant plus déplacée vers l'ultra-violet lointain que le point de fusion est plus élevé, donc que les interactions à l'état fondamental sont plus importantes.

Nous avons ensuite étudié la variation de l'énergie électronique de transition en fonction de l'énergie électrostatique. Pour cela, nous avons supposé que l'énergie électrostatique est proportionnelle à l'inverse de la constante diélectrique du solvant de l'ion absorbant, mais varie aussi de la même façon que l'inverse du carré de l'indice de réfraction de la solution étudiée.

Dans la série des alcools que nous avons choisie, les fréquences des maxima des bandes $n \rightarrow \pi^*$ d'un même nitrate varient linéairement en fonction de l'inverse de la constante diélectrique de ces alcools.

De même, si l'on fait varier la concentration d'un même nitrate en solution dans l'eau ou dans le formamide, les fréquences des maxima des bandes d'absorption sont fonction linéaire de l'énergie électrostatique (représentée par $1/n^2$).

Ces résultats, particulièrement simples par rapport à la théorie de la liaison hydrogène présentée par BRATOZ, peuvent s'expliquer car nous avons affaire à des particules chargées. Dans notre cas particulier en effet, en raison de la charge portée par les ions étudiés, l'énergie électrostatique doit être nettement plus importante que les autres termes qui interviennent dans l'énergie d'une liaison hydrogène.

Notre tentative de relier les solutions aqueuses concentrées au sel fondu ou à l'état cristallin donne des résultats encourageants. Il serait certainement intéressant de pouvoir opérer à des températures élevées afin d'obtenir des solutions encore plus concentrées et faire le lien avec l'état fondu. Ceci nécessiterait un matériel dont nous ne disposons pas actuellement.

Les nitrates ne forment que très peu de complexes moléculaires qui sont assez instables.

Les nitrites, par contre, ont tendance à s'unir entre eux ou avec d'autres sels pour donner des associations moléculaires dont la stabilité va de celle d'un composé double à celle d'un complexe parfait.

On considère que les sels de cobalt-III-nitropentammine de formule $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2)^{2+}$ appartiennent à deux séries différentes. La première série, appelée sels xantho, contient le radical NO_2 . La seconde est considérée comme formée de sels nitrito contenant le groupe ONO . Les propriétés de ces deux séries sont assez voisines et leur isomérisation a été contestée. L'un des meilleurs moyens pour les différencier est l'utilisation de leur spectre d'absorption ultra-violet. L'étude des bandes d'absorption de NO_2 , en particulier de la bande $n \rightarrow \pi^*$, peut être certainement utile pour évaluer les variations de champ électrostatique pouvant accompagner le passage de l'une des familles à l'autre.

B I B L I O G R A P H I E



- (1) *W.G. TRAWICK* et *W.H. EBERHARDT*, J. chem. Phys., 1954, 22, 1462.
- (2) *E. ROTLEVI* et *A. TREININ*, J. chem. Phys., 1965, 69, 2645.
- (3) *S.J. STRICKLER* et *H. KASHA*, "Electronic structure and absorption spectra of the nitrate ion", (Molecular orbitals in chemistry, physics and biology, *par A. TRIBUTE et R.G. MULLIKEN*), Academic Press, 1964, page 241.
- (4) *FRANCK* et *PLATZMAN*, Zis Physik Bd, 1954, 138.
- (5) *SMITH* et *SYMONS*, Trans. Faraday Soc., 1958, 54, 338.
- (6) *G. STEIN* et *A. TREININ*, Trans. Faraday Soc., 1959, 55, 1086 ; 1959, 55, 1091 ; 1960, 56, 1393.
- (7) *H.L. FRIEDMAN*, J. chem. Phys., 1953, 21, 319.
- (8) *G.P. SMITH* et *C.A. BOSTON*, J. chem. Phys., 1961, 34, 1396.
- (9) *G. P. SMITH*, "Electronic absorption spectra of molten salts", (Molten salt chemistry, *par M. BLANDER*), Interscience Publishers, 1964, page 492.
- (10) *K.L. Mc EWEN*, J. chem. Phys. 1960, 32, 1801 ; 1961, 34, 547.
- (11) *J.A. FRIEND* et *L.E. LYONS*, J. chem. Soc., 1959, 1572.

- (12) A. MOOKHERJI et S.P. TANDON, Ind. J. Phys., 1962, 36, 35 et Proceedings of the Indian Association for the cultivation of science, 1962, 45, 344.
- (13) E.V. SAYRE, J. chem. Phys., 1959, 31, 73.
- (14) Mme S. BESNAIMOU, M.R. PRAT et J. BRATOZ, J. chem. Phys., 1964, 61, 222 et la bibliographie indiquée dans cet article.
- (15) S.J. STRICKLER et H. KASHA, J. am. chem. Soc., 1963, 85, 2899.
- (16) Mme N. ARNAL et P. VIALLET, C. R. Acad. Sci., Paris, 1965, 261, 3799.
- (17) B. CLEAVER, E. RHODES et A.R. UBBELHODE, Discuss. Faraday Soc., 1961, 38, 22 ; Proc. Roy. Soc. London, Sc. A., 1963, 276, 437.
- (18) J. BRATOZ, Colloque National du Centre National de la Recherche Scientifique sur les "Fondements théoriques des recherches sur les actions intermoléculaires", Bordeaux, Septembre 1965.

TABLE des MATIERES



INTRODUCTION	1
--------------------	---

PREMIERE PARTIE

LES TRANSITIONS $n \rightarrow \pi^*$ DANS LES NITRITES ET LES NITRATES .	4
---	---

A : RAPPEL <i>sur</i> les ORBITALES MOLECULAIRES	4
B : INVENTAIRE des NOTIONS THEORIQUES UTILES	9
ϵ : INTENSITE des TRANSITIONS ELECTRONIQUES	11
Φ : PRINCIPE de FRANCK - CONDON	14
I : ETAT FONDAMENTAL et ETAT EXCITE des NITRITES et NITRATES	19

DEUXIEME PARTIE

STABILISATION DE L'ETAT FONDAMENTAL DES IONS NITRATE ET NITRITE PAR INTERACTION ELECTROSTATIQUE	30
---	----

A : INFLUENCE du SOLVANT	30
B : INFLUENCE de la PRESENCE de PARTICULES CHARGEES	33
C : INFLUENCE de la TEMPERATURE	39

DEUXIEME THESE

ETUDE DES TRANSFERTS DE CHARGE PAR ANALYSE VIBRATIONNELLE
EN CHIMIE DES METAUX CARBONYLES

~~~~~

---

Vu et permis d'imprimer  
MONTPELLIER, le

Le Recteur de l'Académie  
de Montpellier,

Vu et approuvé  
MONTPELLIER, le

Le Doyen de la Faculté  
des SCIENCES,









